N° d'ordre :

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès-sciences physiques

par

Gérard HILD

Première thèse

Contribution à l'étude des composés d'addition de l'urée ou de la thiourée et des macromolécules

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 janvier 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. H. BENOIT		Président
G. OURISSON J. PARROD	}	Examinateurs
G. CHAMPETIER A. KOHLER	}	Invités

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0011

N° d'ordre :

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès-sciences physiques

par

Gérard HILD

Première thèse

Contribution à l'étude des composés d'addition de l'urée ou de la thiourée et des macromolécules

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 janvier 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. H. BENOIT		Président
G. OURISSON J. PARROD	}	Examinateurs
G. CHAMPETIER A. KOHLER	}	Invités

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Melle S. GILLET, A. HEE, R.HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intég. et théorie des fonctions
P. LACROUTE	T.	Astronomie
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryol. exp.
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Phys. générale et Phys. nucl.
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique génrale et phys. corp.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.TP.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie

A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes math. de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques MPC
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hts. Polym.Ind.
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
K.VESELY	Physicochimie macromoléculaire
R. MARCHESSAULT	" "
G..LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch. . . .	Physique
J.P. EBERHART . . .	Minéralogie
Mme D. GAGNIANT . . .	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J.H. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY-WESTROPP .	Chimie organique
Ch. JEFFORD	Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents

A ma femme

A mon fils

A Monsieur Jacques PARROD

Lorsque commença ce travail au Centre de Recherches sur les Macromolécules, Monsieur le Professeur Ch. SADRON en était le directeur. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse gratitude pour m'avoir accueilli dans cet Institut.

Monsieur le Professeur H. BENOIT qui lui a succédé, et dont j'ai été l'élève, m'a témoigné la même bienveillance. Qu'il veuille bien accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. PARROD, chef de la Section de Chimie a dirigé l'ensemble de ces recherches. Je tiens à lui exprimer mes sentiments de très vive gratitude pour ses judicieux conseils et ses encouragements constants.

Je tiens à remercier de façon toute particulière Monsieur A. KOHLER, ingénieur-docteur au CNRS, qui a été pour moi un guide avisé. Au cours de nos nombreux échanges de vue, j'ai pu bénéficier de sa riche expérience et de ses excellents conseils.

J'ai trouvé dans tous les laboratoires du CRM l'accueil le plus cordial. Je voudrais remercier très chaleureusement le Service des Rayons X. Je dois beaucoup à l'obligeance de Monsieur A. SKOULIOS, Maître de recherches, et à Mademoiselle B. SCHERMUTZKY, qui a réalisé pour moi de nombreux clichés.

Je voudrais associer dans une même pensée amicale tous ceux qui au CRM, chercheurs et techniciens ont contribué à ce travail. Qu'il me soit permis de remercier Monsieur G. SPACH, Maître de recherches et Monsieur G. BEINERT pour leurs conseils, Monsieur P. CALME, chef du Service Analyses, Monsieur J. GUEGUEN pour le fractionnement, Mademoiselle Z. GRUBISIC pour la chromatographie sur gel perméable;

Monsieur R. RUEFF et E. SCHUSTER pour certaines préparations; Monsieur G. EICHLER dont l'aide efficace me fut très précieuse, Mademoiselle S. ROESSER, secrétaire de la Section de Chimie dont le dévouement et la patience furent sans relache.

Je remercie également MM. D. TZOULADZE, E. FRANTA et L. REIBEL qui m'ont donné certains de leurs produits. Je tiens enfin à rendre hommage à l'amabilité de la firme HOECHST qui gracieusement m'a adressé divers échantillons de polymère.

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, mon parrain au CNRS, me fait le grand honneur de participer au jury de ma Thèse; qu'il soit assuré de ma respectueuse et profonde reconnaissance.

J'ai été très sensible à l'intérêt que le Professeur G. OURISSON a pris au développement de mon travail et je le remercie d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS

Nous avons adopté le terme de polyoxyéthylène pour les composés de formule générale :

$$X - (CH_2 - CH_2 - O) - X$$

Si X est un radical connu avec certitude, l'expression polyoxyéthylène sera suivie du nom de ce radical.

Voici quelques abréviations employées dans ce mémoire :

- POE : Polyoxyéthylène
- POP : Polyoxypropylène
- PS : Polystyrène
- PLGB : Poly-L-glutamate de benzyle

Les noms seront parfois suivis du terme "homopolymère" afin de bien les distinguer des copolymères séquencés tels que :

- POE - POP - POE
- POE - PS - POE
- PLGB - POE - PLGB

Les masses moléculaires moyennes des polymères sont données par les formules :

- $\overline{M}_n = \dfrac{\Sigma\ c_i}{\Sigma\ \dfrac{c_i}{M_i}}$ Masse moléculaire moyenne en nombre

- $\overline{M}_w = \dfrac{\Sigma\ c_i M_i}{\Sigma\ c_i}$ Masse moléculaire moyenne en poids

- $\overline{M}_v = \left[\frac{\Sigma\ c_i M_i^{\alpha}}{\Sigma\ c_i} \right]^{1/\alpha}$ Masse moléculaire moyenne viscosimétrique

où c_i = proportion en poids des constituants

M_i = masse moléculaire moyenne des constituants.

- GPC . . . . . Chromatographie sur gel perméable
- d (en Å) . . . . . Distance réticulaire
- $d^* = \frac{1}{d}$ (en $Å^{-1}$) . . Espacement réciproque

- - - - - - - - - - - - -

T A B L E des M A T I E R E S

Page

NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE I à VII

CHAPITRE I - ETUDE DE LA FORMATION DES COMBINAISONS D'ADDITION ENTRE LES POLYOXYETHYLENES ET L'UREE OU LA THIOUREE 1

I - Modes de formation des combinaisons d'addition de l'urée (ou de la thiourée) et des polyoxyéthylènes 3

A - Procédé par voie d'apparence hétérogène. Réaction entre l'urée solide et le polymère dissous 3

B - Procédé par voie homogène. Réaction en solution entre l'urée et le polymère 4

C - Préparation des composés d'addition à l'aide d'un Soxhlet 5

D - Procédé par voie hétérogène. Réactions à l'état solide entre l'urée et le polymère. Combinaisons "par broyage" 7

E - Conclusions 9

II - Cinétique de l'absorption des polyoxyéthylènes par l'urée et la thiourée 10

A - Purification et caractérisation des réactifs 10

B - Influence de la nature, de la pureté, de la proportion relative de l'absorbant sur la vitesse d'absorption 11

C - Influence de la masse moléculaire moyenne des polyoxyéthylènes sur la vitesse d'absorption 16

D - Influence de la température sur la vitesse d'absorption 18

E - Influence de la nature du solvant sur la vitesse d'absorption 20

F - Conclusions 21

III - Extraction du polymère combiné 22

A - Extraction du polymère combiné à l'urée 22

B - Extraction du polymère combiné à la thiourée 24

C - Méthode d'extraction du polymère combiné commune aux deux classes de combinaisons. Extraction par dialyse 24

IV - Conclusions 25

CHAPITRE II - ETUDE DES PROPRIETES DES COMBINAISONS D'ADDITION DE L'UREE (OU DE LA THIOUREE) ET DES POLYOXYETHYLENES 26

I - Propriétés physiques des combinaisons d'addition des polyoxyéthylènes et de l'urée ou de la thiourée 26

A - Solubilités 26

B - Absorption infra-rouge 27

C - Température de fusion 28

D - Conclusions 30

II - Réactions d'échange entre polymères combinés à l'urée et polymères en solution 31

A - Introduction 31

B - Expérience fondamentale 32

C - Conclusions 34

III - Fractionnement des polyoxyéthylènes au moyen de l'urée et la thiourée 35

A - Techniques utilisées 36

B - Fractionnement des polyoxyéthylènes à l'aide de l'urée 37

a) Fractionnement d'un mélange équimoléculaire de deux polyoxyéthylènes 37

b) Fractionnement d'un polyoxyéthylène de haut poids moléculaire (Polyox) 46

c) Fractionnement d'un échantillon de polyoxyéthylène de faible masse moléculaire 47

C - Fractionnement des polyoxyéthylènes à l'aide de la thiourée 49

a) Mesures viscosimétriques 50

b) Chromatographie sur gel perméable 54

D - Conclusions 56

CHAPITRE III - ABSORPTION PAR L'UREE ET LA THIOUREE DE PRODUITS NOUVEAUX ET DE COPOLYMERES SEQUENCES. APPLICATION A L'ANALYSE IMMEDIATE 58

Introduction 58

I - Polymères divers 61

II - Polyoxyéthylènes encombrés aux extrémités 63

A - Préparations 63

a) Esters benzoïques des polyoxyéthylènes 63
b) Dérivés tritylés des polyoxyéthylènes 66
c) Dérivés des polyoxyéthylènes et de l'amino-9 acridine et de la proflavine 69

B - Absorption par l'urée et la thiourée 69

a) Combinaison des esters benzoïques 69
b) Combinaison des dérivés tritylés 75
c) Combinaison des polyoxyéthylènes munis de groupements acridiniques 76

C - Ebauche d'un mécanisme de formation 77

III - Copolymères séquencés des oxydes d'éthylène et de propylène 78

A - Origine et caractérisation des produits 78

B - Absorption par l'urée et la thiourée 80

C - Conclusions 82

IV - Copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et du styrène 82

A - Préparation et caractérisation des produits 83

B - Absorption par l'urée et la thiourée 85

C - Conclusions 85

V - Poly-L-glutamate de benzyle et copolymère séquencés avec les polyoxyéthylènes 85

A - Préparation et caractérisation des produits 87

B - Fractionnement des produits 89

a) Homopolyoxyéthylène 89
b) Homopolypeptide 90
c) Mélange des homopolymères 91
d) Copolymère brut 92

C - Absorption par l'urée et la thiourée 95

a) Homopoly-L-glutamate de benzyle 95
c) Choix du solvant 96
d) Propriétés des combinaisons 97
e) Absorption des copolymères séquencés 97

VI - Discussion des résultats 100

VII - Application à l'analyse immédiate 103

VIII - Conclusions 106

CHAPITRE IV - ETUDE PARTICULIERE DES COMPOSES D'ADDITION DE L'UREE ET DE LA THIOUREE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 109

I - Dispositif de Rayons X et mode opératoire 111

II - Diagrammes de Debye-Scherrer de référence 112

A - Diagrammes de Debye-Scherrer de l'urée et de la thiourée 112

B - Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons urée-n-octadécane 114

C - Diagrammes de Debye-Scherrer des polyoxyéthylènes 118

III - Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons de l'urée avec les polyoxyéthylènes , leurs dérivés et leurs copolymères séquencés 119

A - Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons urée-polyoxyéthylène 119

B - Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons urée-copolymères séquencés 124

C - Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons de l'urée et des dérivés fonctionnels des polyoxyéthylènes. Combinaisons par "broyage" 125

D - Discussion des résultats 128

IV - Diagrammes de Cole-Cole des combinaisons de la thiourée et des polyoxyéthylènes et de leurs dérivés 121

A - Diagrammes de Cole-Cole des combinaisons thiourée-polyoxyéthylènes 129

B - Diagrammes de Cole-Cole des combinaisons thiourée-esters benzoïques 131

C - Discussion des résultats 133

CONCLUSIONS GENERALES 134

BIBLIOGRAPHIE 138

- - - - - - - - - - - - -

INTRODUCTION

Depuis longtemps, on connait un grand nombre de combinaisons d'addition entre molécules à chaînes courtes. Ces composés n'obéissent pas aux règles anciennes de la valence ou à la théorie de la coordination de Werner, mais les forces qui unissent ces molécules peuvent avoir pour origine :

- les liaisons hydrogène
- les attractions de Van der Waals
- les "transferts de charge"

Depuis quelques années seulement on a cherché à étendre aux macromolécules les recherches sur les combinaisons intensément colorées qui se forment entre donneurs et accepteurs d'électrons. Quant au rôle décisif de la liaison hydrogène en chimie macromoléculaire, il a été reconnu depuis fort longtemps; c'est elle qui verrouille les polypeptides ou les acides nucléiques dans leur structure en hélice, ou réticule les polyamides de toutes espèces lorsqu'ils sont étirés en zig-zag.

C'est en prenant initialement pour modèles les composés d'insertion de l'urée ou de la thiourée et des hydrocarbures que J. PARROD et A. KOHLER [59] ont réussi, à partir de 1958, à combiner directement des substances macromoléculaires à l'urée, la thiourée et la bentonite de Wyoming. Ils ont montré que les polyoxyéthylènes allant jusqu'à des masses moléculaires moyennes de 20 000, en solution benzénique, formaient des combinaisons avec les trois substances précédentes.

Nous avons cependant relevé quelques brevets [12,89] antérieurs qui couvrent la préparation de détergents solides par un mélange d'urée avec des polyoxyéthylènes ou des éthers oxydes qui en dérivent, mais la masse moléculaire moyenne des produits utilisés reste très faible.

En 1955, W. KERN, H. SCHMIDT et H.E. Von STEINWEHR [37] ont fractionné un polysuccinate d'hexane diol-1,6 en faisant passer sa solution benzénique sur des colonnes d'urée et pensent qu'il y a formation d'un composé d'addition.

Une combinaison analogue est obtenue par A. BLUMSTEIN [10], J. HERZ, V. SINN et Ch. SADRON [11] entre la bentonite et le polyacrylate de méthyle en provoquant la polymérisation de l'acrylate de méthyle inséré dans la bentonite.

H. CLAESEN [18], puis J.F. BROWN, N.R. YOUNG et D.M. WHITE [13] ont préparé un grand nombre de polymères stéréo-réguliers par irradiation de monomères insérés dans l'urée et la thiourée. Il est probable que les polymères formés soient eux-mêmes insérés mais les auteurs ne précisent pas ce point.

G. RICAUD [38] avec J. PARROD et A. KOHLER a obtenu uune combinaison nouvelle entre la thiourée et la polyvinyl-pyrrolidone, à condition que cette dernière soit hydratée.

F.E. BAILEY, et H.G. FRANCE [3] ont confirmé partiellement les résultats obtenus avec les polyoxyéthylènes mais avec des masses moléculaires moyennes entre 700 000 et 4 000 000,

Plus récemment, M. FARINA, G. ALLEGRA et G. NATTA [26] ont signalé l'existence de combinaisons entre diverses substances macromoléculaires combinées au trans antitrans antitrans per-hydrotriphénylène (PHPT) et ont montré que les composés obtenus se classaient dans la catégorie des composés d'addition.

Les études précédentes appelaient un certain nombre de développements. Une étude plus approfondie et l'extension à divers polymères voisins des polyoxyéthylènes a fait l'objet de ma Thèse de 3e. Cycle [35], suivie par celle de R. MAYER [45] qui également au CRM, a étudié en détail les combinaisons des polyesters avec l'urée.

Dans le présent travail, nous nous sommes efforcé de poursuivre nos recherches dans le domaine des polyoxyéthylènes et leurs dérivés, ces derniers se combinent également à l'urée et la thiourée.

Les travaux que nous avons effectués, apportent des données nouvelles sur les combinaisons de l'urée (ou de la thiourée) et des polyoxyéthylènes homopolymères.

L'exposé de nos recherches sur les dérivés des polyoxyéthylènes montre, par ailleurs que la fixation aux extrémités des polyoxyéthylènes de groupement volumineux ou même de longues chaînes dérivées d'un autre monomère (copolymère séquencé) n'entravent pas la formation des combinaisons d'addition.

Des macromolécules, n'ayant pas de parenté avec les polyoxyéthylènes comme le poly-L-glutamate de benzyle nous ont donné des combinaisons avec la thiourée.

Enfin, au moyen de la diffraction des Rayons X nous préciserons la structure cristalline des diverses combinaisons qui précèdent.

L'ensemble des combinaisons d'addition de l'urée ou de la thiourée et des polyoxyéthylènes et de leurs dérivés sont proches des composés d'insertion des hydrocarbures; nous croyons donc utile d'en faire une rapide revue.

On peut définir par "composé d'insertion" la combinaison obtenue entre une molécule à chaîne courte et une substance cristallisable dont le réseau subsiste (zéolithe, cyclodextrine ...) ou subit une déformation peu importante (montmorillonite, thiourée, urée...).

Les combinaisons d'insertion de l'urée et de la thiourée sont constituées par un édifice cristallin tridimensionnel d'urée (ou de thiourée) stabilisé par des molécules étrangères qui ne participent pas à sa construction mais constituent un réseau monodimensionnel à l'intérieur de l'hôte servant en quelque sorte à l'étayer [19]. Ces combinaisons sont en général bien définies, cristallisées, relativement stables et de structure connue.

Les premières études sur les composés d'insertion ne remontent en fait qu'à 1940. C'est M.F. BENGEN [6-8] qui constate que plusieurs substances organiques et en particulier les hydrocarbures saturée linéaires, pourtant réputés pour leur inertie chimique, étaient susceptibles de se combiner à l'urée. Ce phénomène nouveau fit l'objet d'un brevet [6] qui dès la fin de la seconde guerre mondiale souleva un grand intérêt dans divers laboratoires.

En France, B. ANGLA [1,2] étudie systématiquement les composés de la thiourée avec de très nombreux corps organiques et montre que les composés obtenus sont bien des espèces chimiques définies. W. SCHLENK [66-71] montre qu'à côté de l'urée et de la thiourée d'autres corps sont susceptibles de donner de telles combinaisons tels les acides choleiques, le dinitro-4,4' diphényl (étudié en détail par W.S. RAPSON et ses collaborateurs [61]), l'hydroquinone, les cyclo-dextrines, le dicyanoaminobenzolnickel....).

En 1951, G. ZILBERSTEIN [90] donne une première synthèse encore incomplète de ces résultats; c'est F. CRAMER [19] qui en 1954 après une étude approfondie sur les combinaisons obtenues à partir des cyclodextrines [20-24] publie une mise au point sur l'ensemble des composés d'insertion bientôt suivi par G. MONTEL [54], L.C. FETTERLY [27,28] et S.M.HAGAN [34].

Par ailleurs, W. LAUTSCH et ses collaborateurs [40] en reprenant les travaux de F. CRAMER [19] étudient les combinaisons d'insertion des cyclodextrines à partir, non plus de l'état solide, mais en solution. B. CASU [16] met en évidence la possibilité d'obtenir des composés d'insertion par sublimation des constituants. D'autres auteurs tentent d'élargir la gamme, pourtant déjà fort importante, des absorbants possibles. D. LAWTON et H.M. POWELL [41] étudient les combinaisons d'addition à partir de l'acide triorthothymotique; G.B. BARLOW et A.C. CLAMP [4] effectuent un travail analogue avec le triphénylméthane et ses dérivés.

Nombreuses sont les recherches plus détaillées qui apparaissent dans la littérature. Citons en particulier celles de H.G. McADIE qui étudie en détail la combinaison entre l'urée solide et l'octane normal en phase vapeur [47,48], puis la formation des complexes de l'urée avec une série d'hydrocarbures aliphatiques monosubstitués [49,50]. O. REDLICH et ses collaborateurs [62] d'une part et P.M. CALDERBANK et N.S. NIKOLOV [15] d'autre part montrent que les combinaisons de l'urée sont plus stables que celles de la thiourée. En France, A. SERVAIS, J.J. FRIPIART et A. LEONARD [77], étudient en détail l'absorption des amines par les montmorillonites.

Pendant le même temps, différents auteurs [17,44] s'intéressent aux applications éventuelles de ce phénomène et en particulier recherchent par cette méthode, des séparations de produits chimiques voisins par leurs propriétés. Nous retiendrons surtout, outre les travaux de H. SCHLENK [67], de H. SCHIEFF [75] et de W.J. ZIMMERSCHLIED et coll. [91,92], ceux de R.W. SCHLIESSER et D. FLITTER [74] qui permettent l'extraction sélective d'hydrocarbures aliphatiques linéaires

allant jusqu'à C_{42} de leurs mélanges avec des hydrocarbures ramifiés ou aromatiques.

A partir de 1955, l'analyse des composés d'insertion de l'urée et de la thiourée par diffraction des Rayons X et par spectrographie infra-rouge, permet de se faire une idée plus précise de la structure de ces combinaisons.

H. U. LENNE [42,43] et surtout A.E. SMITH [79-81] déterminent avec précision à l'aide de monocristaux les paramètres cristallographiques de la maille élémentaire des combinaisons entre l'urée et les hydrocarbures aliphatiques. Ils montrent que les composés d'insertion se caractérisent par un système cristallin hexagonal "en canal" distinct de ceux des constituants. Il faut noter ici que W. SCHLENK Jr. [72,73] signale des exceptions sans préciser la nature exacte du nouveau réseau.

Plus récemment, N. NICOLAIDES et F. LAVES [57] ont déterminé à partir des diagrammes de Rayons X la structure propre des diverses substances combinées à l'urée et la thiourée.

D'autre part, les spectres d'absorption infra -rouge des combinaisons de l'urée montrent des différences de fréquences entre l'urée quadratique et hexagonale. Les travaux de G. ILLUMINATI et coll. [36], de J.E. STEWARD [82], de M. NISHIKAWA [58], de V. STUART [83] et surtout ceux de G.B. BARLOW et P.J.J. CORISH [5] ont montré d'une manière définitive que les composés d'insertion étaient des espèces chimiques définies, et que les molécules insérées d'hydrocarbures se trouvent dans le canal de l'urée sous forme de chaînes étirées en zig-zag.

La stabilité relative de ce type de composés a été mise en évidence par l'étude de la résonance magnétique nucléaire par D.F.R. GILSON et C.A. McDOWELL [32] d'une part et par R.J. MEAKINS [51] d'autre part; ce dernier a montré que les molécules insérées avaient la possibilité d'effectuer des mouvements de rotation et de vibration à l'intérieur du canal d'urée.

* * *
* * * *

C H A P I T R E I

"ETUDE DE LA FORMATION DE COMBINAISONS D'ADDITION ENTRE LES POLYOXYETHYLENES ET L'UREE OU LA THIOUREE "

INTRODUCTION

Les composés d'addition entre l'urée (ou la thiourée) et les polyoxyéthylènes (POE) peuvent être obtenue par différentes méthodes. Quel que soit le moyen utilisé, nous verrons que les produits de la réaction possèdent toujours la même maille cristalline.

A - Nous avons expérimenté quatre méthodes de préparation :

1) La première consiste à agiter de l'urée (ou de la thiourée) pulvérisée, avec une solution benzénique du polymère de concentration connue. Après un certain temps, se forme à l'état solide, la combinaison attendue. Ce procédé, que nous avons le plus souvent utilisé, présente l'inconvénient d'être long, mais permet de suivre facilement la formation des combinaisons d'addition en déterminant à intervalles convenables l'extrait eec de la solution.

2) Les trois autres méthodes de préparation permettent l'obtention rapide de quantités importantes de combinaisons.

Elles font appel, soit :

a) à la voie homogène - par précipitation de la combinaison à partir de solutions de composition variable des deux constituants.

- par épuisement progressif à l'aide d'un Soxhlet d'une solution benzénique de polymère par de l'urée (ou de la thiourée).

b) à la voie hétérogène : par broyage intime des deux constituants à l'état solide.

B - Après avoir décrit ces différentes préparations, nous étudierons dans son allure générale, à l'aide de la première méthode énoncée ci-dessus, la cinétique de formation de ces composés d'addition. Nous montrerons que le phénomène, très lent dans le cas de l'urée, s'accélère sous l'influence de divers facteurs que nous préciserons.

C - Les combinaisons d'addition étant isolées, le problème se pose de les séparer en leurs constituants; nous décrirons les moyens que nous avons employés.

I - MODE DE FORMATION DES COMBINAISONS D'ADDITION DE L'URÉE (OU DE LA THIOURÉE) ET DES POLYOXYÉTHYLÈNES

A - Procédé par voie apparemment hétérogène. Réaction entre l'urée solide et le polymère dissous

Dans un pot à centrifugation de 100 cm^3 on introduit de l'urée (ou de la thiourée) recristallisée, finement pulvérisée (le diamètre des grains est inférieur à 0,05 mm) et séchée sous vide à 40°C jusqu'à poids constant. On ajoute ensuite, dissous en général à la concentration de 2 %, dans un solvant approprié, le produit macromoléculaire à expérimenter. Le pot, hermétiquement clos, est maintenu à température ambiante et placé sur une machine à agiter fonctionnant sans interruption.

Les progrès de la réaction sont suivis en déterminant, après centrifugation, l'extrait sec de la solution résiduelle. Lorsqu'elle ne contient plus de polymère, on y redissout une nouvelle quantité de ce dernier. Ces opérations sont renouvellées jusqu'à ce que l'absorption cesse.

A ce stade, nous dirons que l'urée est saturée. Ce fait ne suffit pas pour affirmer que l'on se trouve en présence d'une espèce chimique définie. Nous verrons néanmoins que la composition du produit final de la réaction est constante, quel que soit le solvant utilisé, tandis que le temps nécessaire pour y parvenir dépend de façon notable de la nature de ce solvant.

Cette méthode, pour être simple et commode, implique l'utilisation de solvants des polyoxyéthylènes qui ne dissolvent pratiquement pas l'urée (ou la thiourée) sans que cette solubilité soit nécessairement nulle. Tels sont les cas du benzène et du dichloro-1,2 éthane. Nous montrerons en effet, que l'urée

et la thiourée s'y dissolvent en proportion infime mais néanmoins nettement décelable (de l'ordre de 0,03 %).

Nous verrons plus loin la signification que l'on peut attribuer à ce dernier fait dans le processus de formation des produits d'addition.

Si ce procédé a l'inconvénient d'être long, il a l'avantage de permettre de suivre avec précision l'évolution de la réaction en déterminant à intervalles convenables la composition du produit d'addition formé et finalement celle du composé saturé.

Remarque : Il nous a semblé commode d'exprimer les divers résultats relatifs à cette cinétique, en grammes de polymère combiné pour 100 grammes d'urée (ou de thiourée)

B - Procédé par voie homogène - Réaction en solution entre l'urée et le polymère

Cette méthode, courante pour les molécules à chaînes courtes, a permis d'obtenir avec ces dernières de nombreux composés d'addition de l'urée et de la thiourée. Par exemple, à une solution d'urée dans l'eau, l'alcool méthylique ou l'alcool isopropylique , A.E. SMITH [79-81] ajoute l'hexadécane normal ($C_{16}H_{34}$) et observe la formation d'un composé relativement stable qui se présente sous forme de cristaux hexagonaux.

Ce procédé s'applique difficilement aux polymères car peu de solvants sont capables de dissoudre à la fois l'urée et le composé macromoléculaire à expérimenter. R. MAYER [45,46] a montré que les polyesters linéaires se combinaient par ce procédé à l'urée, lorsque le solvant est le diméthylformamide.

Nous proposons trois variantes aux méthodes précédentes:

a) On dissout, à 50°C, 1 g de dibromo-1,10 décane ou d'octadécane normal dans 10 cm^3 d'alcool isopropylique fraîchement distillé. A cette solution, on ajoute 2,5 g d'urée dissous dans 120 cm^3 d'alcool isopropylique. Cette solution homogène est refroidie lentement. Après quelques heures, on isole les cristaux formés.

b) En opérant de façon analogue avec un polyoxyéthylène ($\overline{M}_v$ = 1530), on obtient des cristaux de dimensions supérieures à 0,5 mm qui, comme nous le verrons dans le dernier Chapitre, ont bien la structure attendue.

c) La combinaison précédente peut également être obtenue en mélangeant, à la température de 80°C, une solution de 1 g de polyoxyéthylène dans 25 cm^3 de benzène, à une solution de 2,5 g d'urée dans 25 cm^3 de méthanol. Par refroidissement, se forment des cristaux que l'on isole. Ce dernier procédé peut néanmoins laisser un doute sur la pureté du produit, car le méthanol forme également avec l'urée un composé d'addition.

En dehors de l'éventuelle préparation de monocristaux, ces méthodes par voie homogène donnent la possibilité de préparer rapidement et, en grande quantité, les combinaisons d'addition de l'urée.

C - Préparation des composés d'addition à l'aide d'un appareil Soxhlet

Ce procédé repose sur la très faible solubilité de l'urée (ou de la thiourée) dans le benzène.

a) Solubilité de l'urée et de la thiourée dans le benzène

Nous n'avons trouvé dans la bibliographie aucune indication sur la solubilité de l'urée et de la thiourée dans le benzène où il est considéré qu'elles y sont insolubles. L'expérience suivante montre, en toute rigueur, que ce n'est pas exact: on épuise au Soxhlet par du benzène pur de l'urée recristallisée et pulvérisée. Après plusieurs semaines apparaît un précipité cristallisé d'urée dans le ballon inférieur que l'on a laissé revenir à 25°C. L'extrait sec de la solution surnageante centrifugée a été déterminé sur plusieurs prises d'essais de 1 cm^3 chacune. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une microbalance et les résultats sont donnés par le Tableau 1.

Prises d'essais (en cm^3)	Poids d'urée dans 1 cm^3 de solution (en mg)	Solubilité moyenne (en g/100 cm^3)
1,0009	0,263	0,0263
0,9991	0,276	
1,0007	0,290	
0,9945	0,240	
0,9993	0,230	
1,0009	0,255	
1,0009	0,280	
0,9999	0,261	
0,9993	0,266	

Tableau 1 : Solubilité de l'urée dans le benzène

Après avoir vérifié qu'aucune sublimation d'urée n'a lieu au cours de la dessication, on peut conclure que la solubilité de l'urée dans le benzène est d'environ 0,26 g par litre.

Dans le cas de la thiourée, ce ne sont plus quelques semaines, mais quelques heures seulement qui sont nécessaires pour saturer la totalité du benzène. On détermine ainsi de la même façon une solubilité moyenne de 0,03 g dans 100 cm^3 de solution benzénique.

b) Formation des composés d'addition

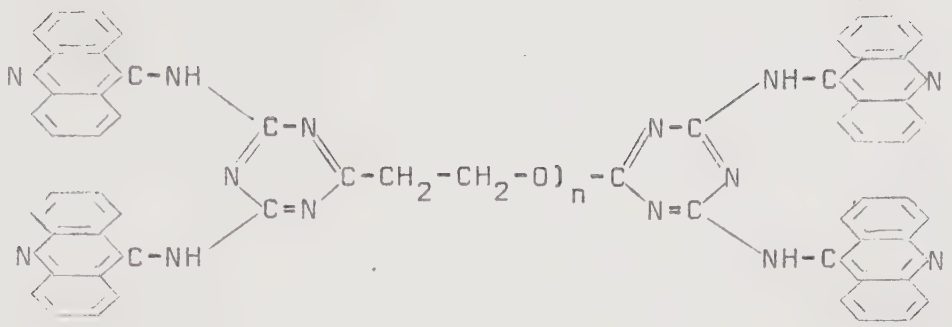
Pour obtenir ces combinaisons, il suffit de placer dans le ballon inférieur, non plus le benzène pur, mais une solution benzénique de polymère bouillant à reflux.

L'expérience a été conduite sur un polyoxyéthylène de masse moléculaire moyenne $\overline{M}_v$ = 1530 à la concentration de 4 %. L'urée entraînée lentement dans cette solution, se combine au polymère sous forme d'un magma microcristallin. Nous discuterons, par la suite, la signification de ce résultat.

D - Procédé par voie hétérogène - Réactions par broyage de l'urée et du polymère solides

Pour des raisons que nous préciserons plus loin, nous avons été amené à mettre au contact de l'urée un échantillon de polymère dérivant d'un polyoxyéthylène ($\overline{M}_p$ ≠ 10 000) et de l'amino-9 acridine de formule(*) :

(*) La synthèse de ce dérivé a été effectuée au laboratoire de Monsieur le Professeur CHAMPETIER, par L. MONNERIE et J. NEEL [53], que nous remerçions vivement.



Ce polymère est insoluble dans tous les solvants classiques et en particulier dans le benzène et le dichloro-1,2 éthane.

Nous avons alors réussi à provoquer sa combinaison avec l'urée en broyant longuement le mélange des deux solides dans un mortier en agate, mû électriquement. Les proportions des constituants mis en présence sont en général de 40 g de polymère pour 100 g d'urée.

La réaction est suivie en observant les clichés de Debye-Scherrer de prises d'essais successives. Elle est déjà décelable au bout de quelques minutes de broyage car apparaissent les raies caractéristiques des combinaisons entre l'urée et les polyoxyéthylènes. La réaction semble terminée après une durée d'environ 6 heures, mais il est probable que le produit obtenu contient comme impureté, celui des réactifs qui est en excès.

Cependant le succès de cette technique dans ce cas particulier nous a amené à envisager son extension à l'ensemble des combinaisons d'addition de l'urée et des polyoxyéthylènes ou de leurs dérivés. Dans chaque cas, nous avons effectivement obtenu le résultat attendu.

Nous avons également établi que ce mode de préparation se montre efficace pour les combinaisons d'insertion classiques de l'urée et des hydrocarbures linéaires.

L'ensemble de ces résultats nous a incité à expérimenter d'autres produits macromoléculaires peu solubles tels que le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyoxyméthylène (POM) ou le polyéthylène (PE) mais pour ces trois polymères les résultats obtenus ont été négatifs.

E - Conclusions

En résumé, pour obtenir les combinaisons d'addition de l'urée (ou de la thiourée) et des polyoxyéthylènes nous proposons quatre groupes de méthodes :

a) Réaction entre l'urée solide et le polymère en solution

C'est une réaction qui n'est hétérogène qu'en apparence puisque seule la faible quantité d'urée dissoute réagit avec le polyoxyéthylène. Ce fait explique la lenteur de la réaction.

b) Réaction en solution entre l'urée et le polymère

Ce procédé par voie homogène permet l'obtention rapide d'importantes quantités de combinaisons ainsi que la possibilité de préparer des monocristaux.

c) Réaction avec l'urée dissoute, extraite au Soxhlet par le benzène

Cette méthode met à profit la solubilité de l'urée et de la thiourée dans le benzène et permet d'ébaucher le mécanisme de formation des composés d'addition des combinaisons de l'urée et des polyoxyéthylènes.

d) Réaction à l'état solide entre l'urée et le polymère

Ce procédé nouveau s'est révélé général et nous a permis de préparer au moins une combinaison originale à partir d'une substance insoluble.

II - CINETIQUE DE L'ABSORPTION DES POLYOXYETHYLENES PAR L'UREE ET LA THIOUREE

A - Purification et caractérisation des réactifs

a) Urée et thiourée

L'urée et la thiourée, fournies par la firme Prolabo ont été recristallisées dans l'eau, séchées sous vide à 40°C jusqu'à poids constant , pulvérisées et tamisées de façon à obtenir un diamètre de grains inférieurs à 0,05 mm.

1) Urée : $(NH_2)_2C{=}O$ F : 132,5°C ± 0,5°C (littérature F = 132,7°C)

2) Thiourée : $(NH_2)_2C{=}S$ F : 184°C ± 0,5°C (littérature F = 182 -184°C)

b) Polyoxyéthylènes (POE)

Nous avons utilisé en général des produits de la firme Hoechst pour les masses moléculaires comprises entre 1000 et 30 000 et de la firme Union Carbide pour celles qui sont supérieures à 100 000 (Polyox)

Ces échantillons de formule :

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_{n-1} - CH_2-CH_2-OH$$

présentent une certaine dispersion de masse moléculaire.

Nous les avons purifiés en les précipitant de leurs solutions benzéniques par l'éther anhydre, l'éther de pétrole ou l'heptane. Les fractions de masses moléculaires les plus faibles se trouvent alors éliminées, ce qui a pour effet de restreindre la dispersion.

Les masses moléculaires moyennes respectives des divers échantillons ont été déterminées à partir de mesures de viscosité en solution benzénique ou méthanolique en appliquant la relation:

$$[\eta] - [\eta]_o = KM^{\alpha}$$

avec les coefficients de P. REMPP [64] :

pour le benzène : $[\eta]_o = 0$ $K = 0,0486$ $\alpha = 0,68$
pour le méthanol: $[\eta]_o = 2$ $K = 0,033$ $\alpha = 0,72$

Sur le Tableau 2, nous avons porté en regard des indications du fournisseur les valeurs trouvées comme il vient d'être dit, des masses moléculaires moyennes.

B - Influence de la nature et de la proportion relative de l'absorbant sur la vitesse d'absorption

Cette étude a été effectuée à 25°C en solution benzénique sur un polyoxyéthylène de masse moléculaire viscosimétrique moyenne $\overline{M}_v = 6900$.

Dénomination commerciale	Masse moléculaire moyenne viscosimétrique $\bar{M}_v$
POE 1000	1050
POE 1200	1100
POE 2000	1530
POE 4000	3850
POE 6000	5200
POE 8000	6900
POE 10 000	10 400
POE 20 000	17 450
HM 50	24 600
HM 100	27 000
Polyox WSR 205	530 000
Polyox WS 301	830 000
Polyox WSR 205	1 250 000

Tableau 2 - Masses moléculaires moyennes viscosimétriques des polyoxyéthylènes

Durée d'agitation (en heures)	Taux d'absorption en g de POE pour 100 g d'urée	
	URE non traitée	UREE recristallisée dans l'eau
200	12,31	
300	14,03	
430		18,00
500	16,72	
750		21,14
800	19,07	
1000		23,18
1500	23,47	
2100	24,74	
2400		31,60
2900	26,62	
4000	28,54	33,60

Tableau 3 - Influence de la pureté de l'urée sur la vitesse d'absorption

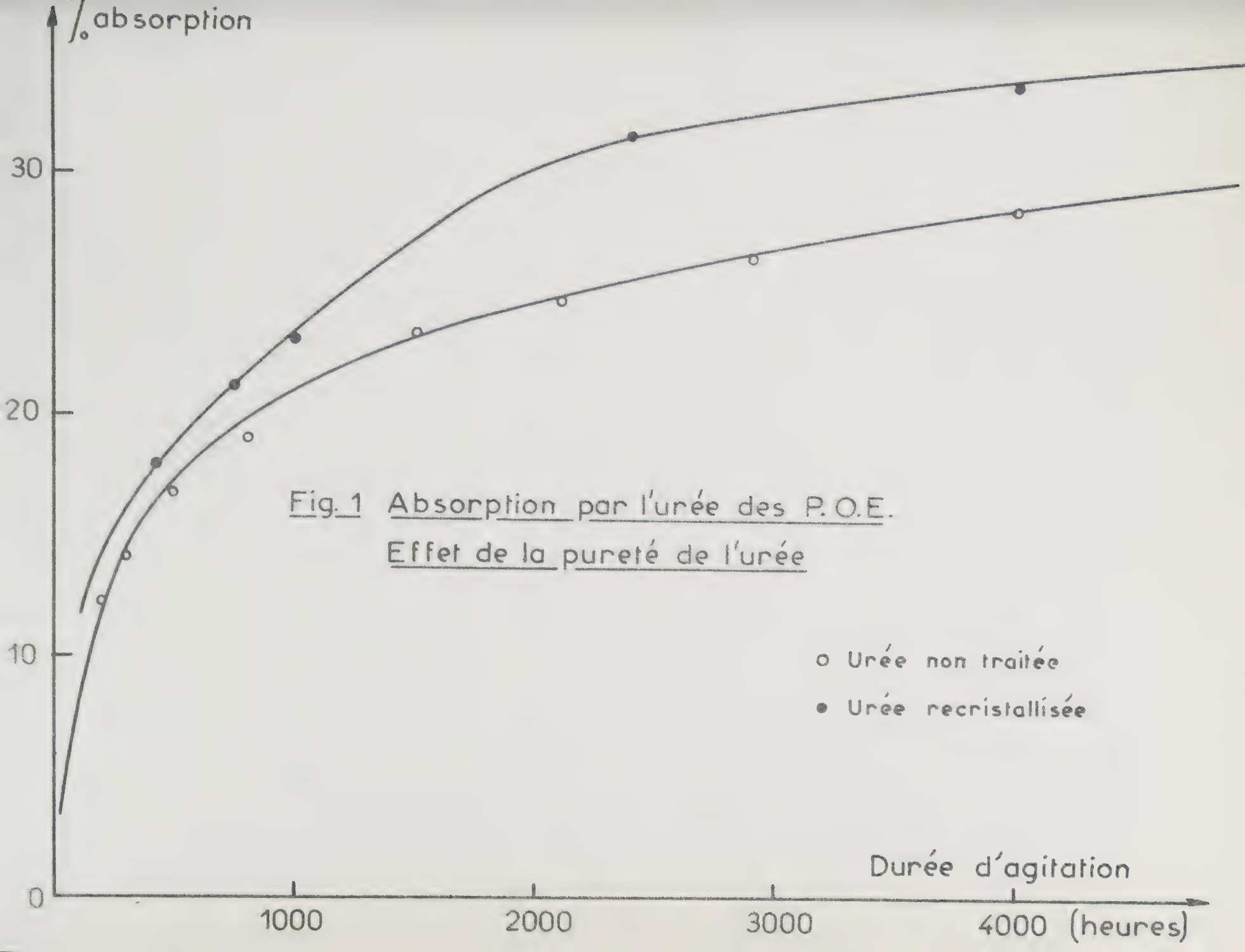


Fig. 1 Absorption par l'urée des P.O.E.
Effet de la pureté de l'urée

Nous distinguerons le cas de l'urée et celui de la thiourée.

a) Cas des combinaisons de l'urée

1) Influence de la pureté de l'urée sur la vitesse d'absorption

Si la vitesse d'absorption semble dépendre de facteurs difficiles à préciser comme la finesse granulométrique de l'urée, les impuretés telles que l'humidité jouent un rôle important. En effet, si l'urée recristallisée dans l'alcool éthylique voit augmenter son activité, l'eau se montre un solvant de recristallisation encore plus efficace. Ce rôle d'accélérateur avait d'ailleurs été signalé par différents auteurs et en particulier par H.G. McADIE [47,48] lorsque l'urée se combine aux paraffines linéaires (par exemple l'octane normal).

Le Tableau 3 et la Figure 1 montrent à titre d'exemple qu'après 4000 heures d'agitation 33,6 g de polymère sont combinés à l'urée recristallisée dans l'eau au lieu de 28,5 g dans le cas de l'urée non traitée, toutes deux parfaitement sèches.

2) Influence sur la vitesse d'absorption de la proportion relative d'urée par rapport au polymère en solution

Si les résultats précédents montrent, en première approximation, que l'emploi d'urée recristallisée favorise la rapidité du phénomène, la proportion relative d'urée utilisée par rapport au polymère est également un facteur important, comme il est logique de l'attendre.

Le Tableau 4 et la Figure 2 rendent compte de cet effet. Les courbes sont relatives à l'absorption par 2,5 g d'urée de respectivement 2,5g(courbe 1) et 1 g (courbe 2) de

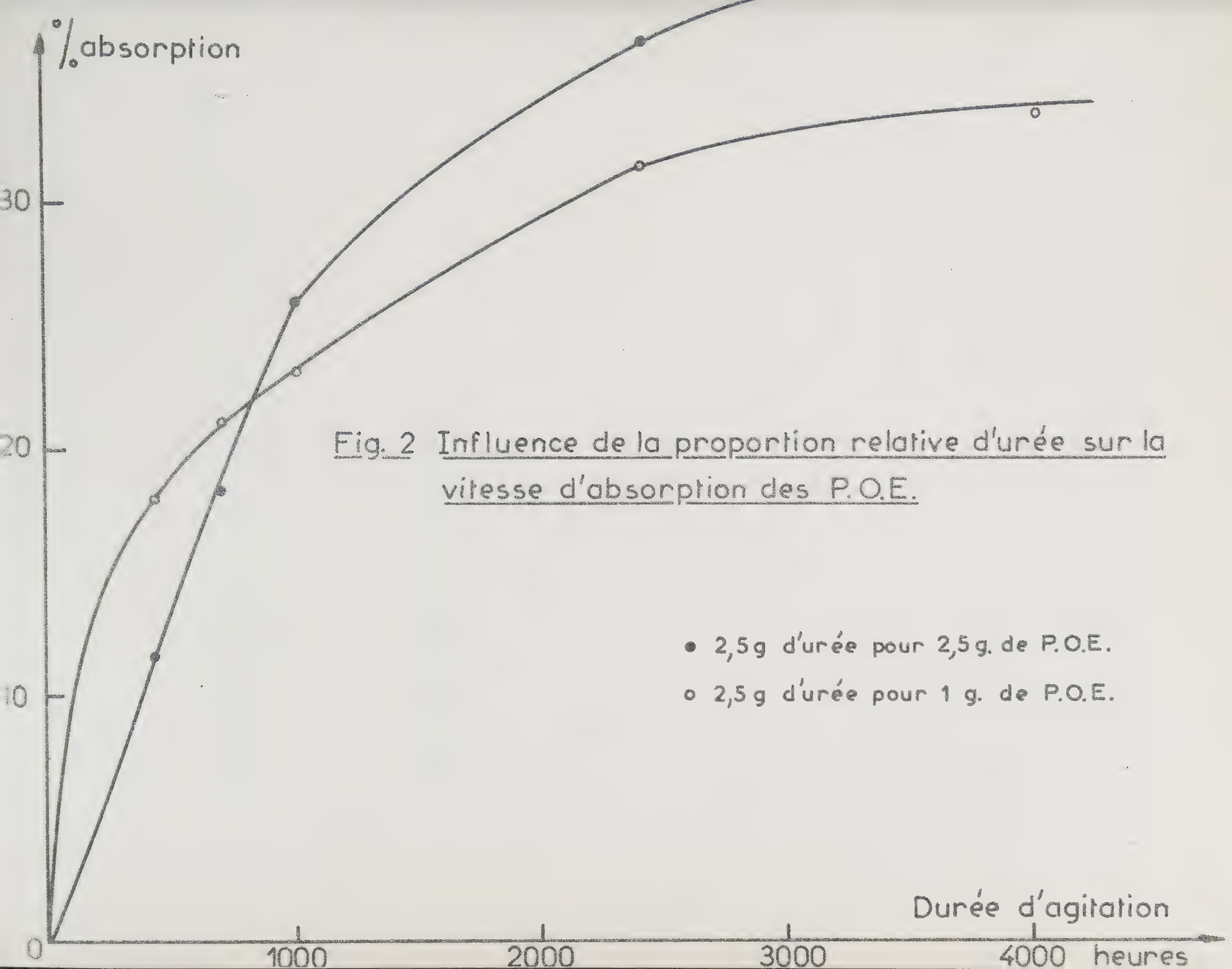


Fig. 2 Influence de la proportion relative d'urée sur la vitesse d'absorption des P.O.E.

polyoxyéthylène. L'urée utilisée dans les deux cas est de même nature et a été recristallisée peu avant l'emploi à partir d'une solution aqueuse.

La vitesse initiale d'absorption est plus rapide lorsque la proportion relative d'urée est plus grande (courbe 2), puis le phénomène s'inverse et la vitesse d'absorption croît lorsque le polymère est en excès par rapport à l'urée (courbe 1). Dans ce cas, la combinaison saturée est atteinte plus rapidement.

Durée d'agitation (en heures)	Taux d'absorption en g de POE pour 100 g d'urée	
	2,5 g d'urée pour 1 g de POE	2,5 g d'urée pour 2,5 g de POE
430	18,00	11,45
750	21,14	18,34
1000	23,18	26,00
2400	31,60	36,22
4000	33,60	39,98

Tableau 4 - Influence de la proportion relative d'urée par rapport au polymère, sur la vitesse d'absorption

b) Cas des combinaisons de la thiourée

Pour cette classe de composés, la cinétique de la réaction diffère de celle que nous avons décrite pour les combinaisons de l'urée.

On constate en effet que le phénomène est environ 5 fois plus important et 10 fois plus rapide. Comme l'indique le Tableau 5 et la Figure 3, l'absorption maximale atteinte après 500 heures seulement est de 180 g de polymère ($\overline{M}_v$ = 6900) pour 100 g de thiourée.

Ce taux d'absorption constitue dans les conditions décrites la limite de saturation de la thiourée, indépendante de l'excès de polymère encore présent en solution.

Durée d'agitation (en heures)	Taux d'absorption en g de POE pour 100 g de Thiourée
2,30	12,7
20	68,6
42	80,1
68	80,5
2e. addition de polymère	
85	112,0
89	118,8
178	154,3
208	156,0
300	160,2
3e. addition de polymère	
305	164,5
350	173,5
420	177,3
465	179,3
500	179,5
600	179,5

Tableau 5 - Absorption d'un polyoxyéthylène ($\overline{M}_v$ = 6900) par la thiourée

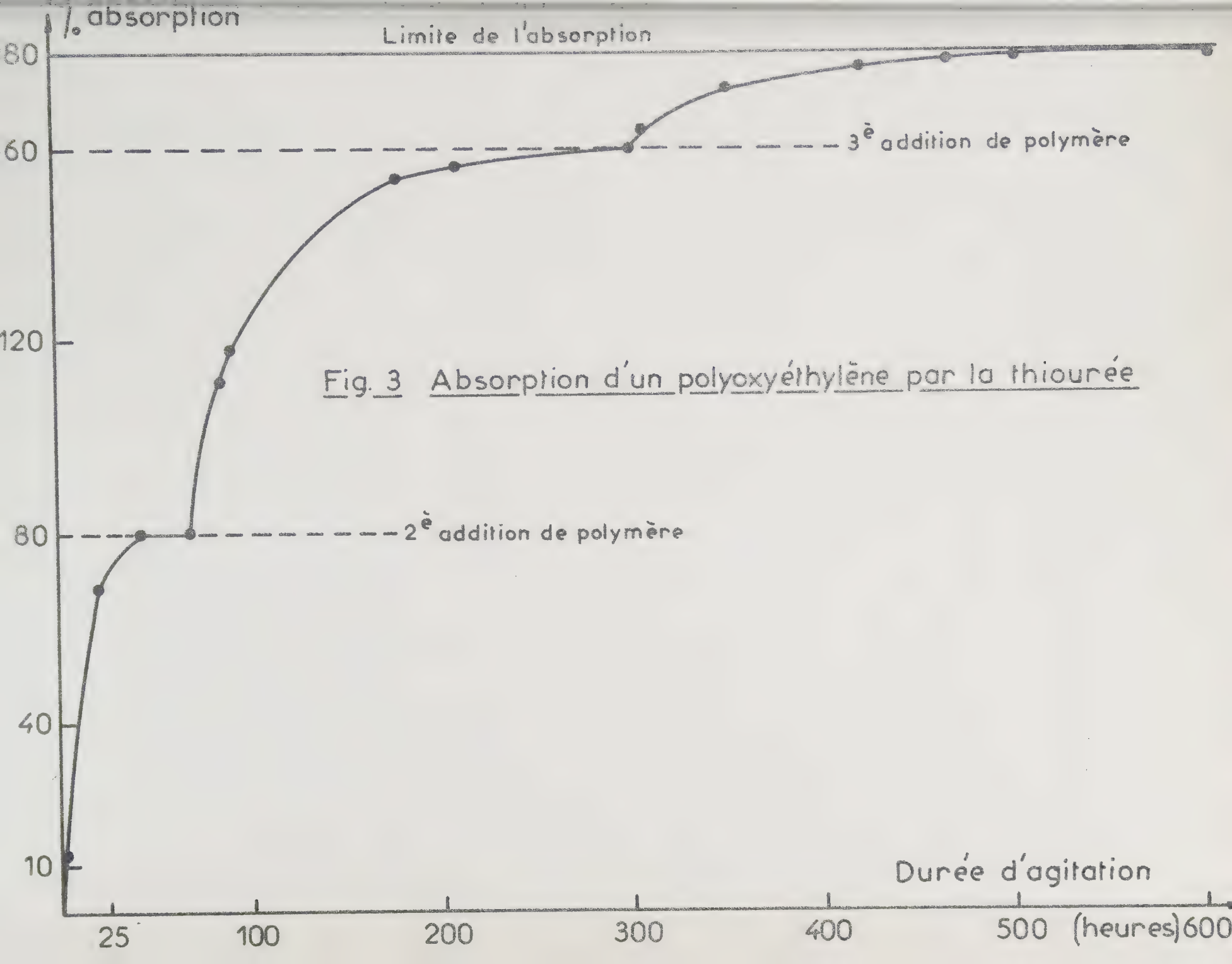


Fig. 3 Absorption d'un polyoxyéthylène par la thiourée

C - Influence de la masse moléculaire moyenne du polyoxyéthylène sur la vitesse d'absorption

a) Cas des combinaisons de l'urée

Le Tableau 6 et la Figure 4 renseignent sur les vitesses d'absorption en fonction de la masse moléculaire moyenne du polymère à combiner à l'urée. Toutes ces expériences ont été effectuées à la température de 25°C.

Bien que la marche du phénomène semble liée, comme nous l'avons déjà signalé, à des facteurs difficiles à préciser comme par exemple un faible taux d'humidité dans le milieu réactionnel, on constate qu'il est nécessaire de distinguer pour le polymère à combiner deux domaines de masses moléculaires:

- celui compris entre 1000 et 20 000
- celui supérieur à 100 000 (Polyox)

Pour la première catégorie de polymères pour lesquels la polydispersité est relativement faible la Figure 4 montre que ce sont les polyoxyéthylènes de faibles masses moléculaires qui quittent la solution le plus rapidement. Ce fait peut s'expliquer par une plus grande mobilité des molécules à chaînes courtes.

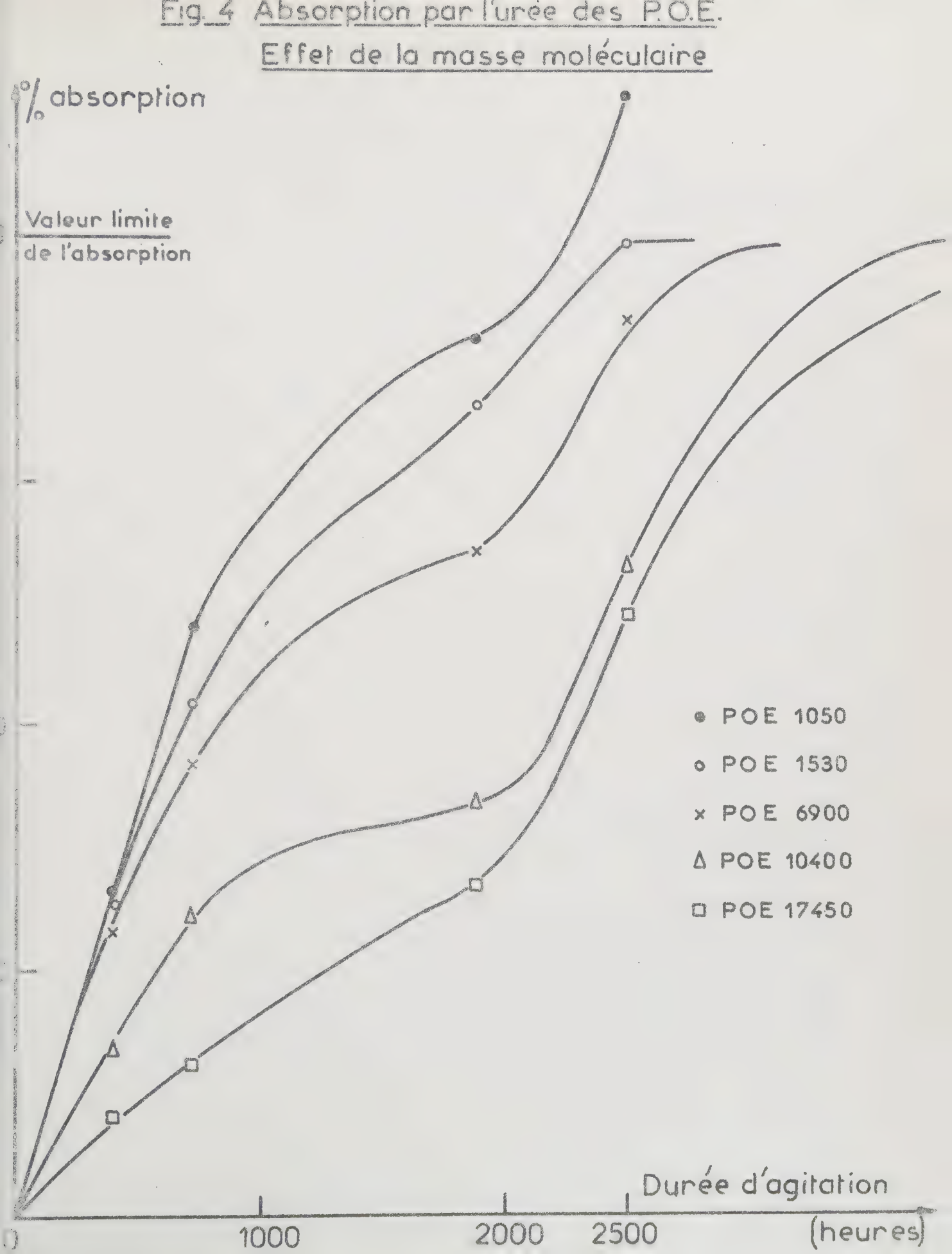
Contrairement à ce qu'on attendrait le Tableau 6 montre que les "Polyox" sont absorbés encore plus rapidement par l'urée. Mais ces derniers polymères présentent une grande dispersion de masses moléculaires et par ailleurs se dégradent au cours de l'expérience. Il faut donc être très prudent sur la signification des données cinétiques. Néanmoins ces échantillons se combinent à l'urée à des taux d'absorption limites voisins de ceux observés pour les polyoxyéthylènes de faibles masses moléculaires.

Désignation des échantillons	Masse moléculaire viscosimétrique $\bar{M}_v$	Taux d'absorption en g de POE pour 100 g d'urée après: (heures)					
		100	400	500	720	1880	2500
POE 1000	1050		13,26		24,00	35,98	45,72
POE 2000	1530		12,54		20,91	33,15	39,98
POE 3000	6900		11,45		16,34	27,07	36,82
POE 10 000	10 400		6,75		12,28	16,81	26,41
POE 20 000	17 450		4,00		7,01	13,43	24,40
Polyox WSR 205	530 000			30,04	38,16	40,12	42,40
Polyox WS 301	830 000			32,53		42,47	42,60
Polyox WSR 5M5	1 250 000	19,42	32,08			42,50	42,50

Tableau 6 - Influence de la masse moléculaire des polyoxyéthylènes sur leurs vitesses d'absorption par l'urée

Fig. 4 Absorption par l'urée des P.O.E.

Effet de la masse moléculaire



b) Cas des combinaisons de la thiourée

Les polyoxyéthylènes des deux classes précédentes se combinent à la thiourée à des vitesses sensiblement comparables.

En moins de 500 heures, les combinaisons obtenues sont telles que 180 g de polymère sont intégrés à 100 g de thiourée. Il faut signaler une exception, celle des "Polyox" pour lesquels le taux d'absorption est voisin de 200 %.

Ces résultats ne s'accordent pas avec ceux de F.E.BAILEY et H.C.FRANCE [3] sans que nous puissions en voir la raison. Alors qu'ils signalent que les "Polyox" se combinent à l'urée au taux élevé de 60 %, ces auteurs observent que seulement 100 g de polymère s'associent à 100 g de thiourée.

D - Influence de la température sur la vitesse d'absorption

Nous nous sommes proposés de déterminer l'influence de la température sur la marche du phénomène d'absorption des polyoxyéthylènes par l'urée.

Les produits de la réaction, qui jusqu'alors étaient agités à la température de 25°C, ont été placés dans des ampoules scellées, elles mêmes enfermées dans des enceintes thermostatées réglées respectivement à 15°, 25°, 50° et 80°C.

Les résultats obtenus avec trois polyoxyéthylènes de masses moléculaires moyennes respectives 1530, 10 400 et 17 450 sont rassemblés dans le Tableau 7 et les Figures 5,6 et 7. On voit que l'augmentation de la température entraîne une allure générale plus rapide du phénomène. Ainsi par exemple, de 15°C à 25°C, la vitesse de la réaction double.

Désignation des échantillons	Masse moléculaire viscosimétrique $\bar{M}_v$	Temps d'agitation (en heures)	Taux d'absorption en g de POE pour 100 g d'urée aux températures:			
			15°C	25°C	50°C	80°C
POE 2000	1530	140	3,46	4,40	14,59	
		450	9,18	15,00	26,22	34,70
		750	11,26	21,00	31,52	39,14
		1100		25,00	33,59	39,85
		1500		29,00	38,00	39,84
		2500		39,80		39,65
POE 10 000	10 400	140	1,48	2,00		
		450	4,36	8,40	23,87	31,20
		750	7,44	12,40	27,46	39,05
		1100		13,60		39,05
		1500		15,00		39,05
		2500		26,41	37,65	39,05
POE 20 000	17 450	140		1,10		
		450	2,50	5,00	21,17	28,22
		750	5,25	7,20		
		1100		9,00	25,29	39,54
		1500		11,20		39,54
		2500		25,80	36,40	39,54

Tableau 7 - Influence de la température sur la vitesse d'absorption des polyoxyéthylènes par l'urée

Fig. 5 Absorption par l'urée du P.O.E.: $\bar{M}_v$=1530

Effet de la température

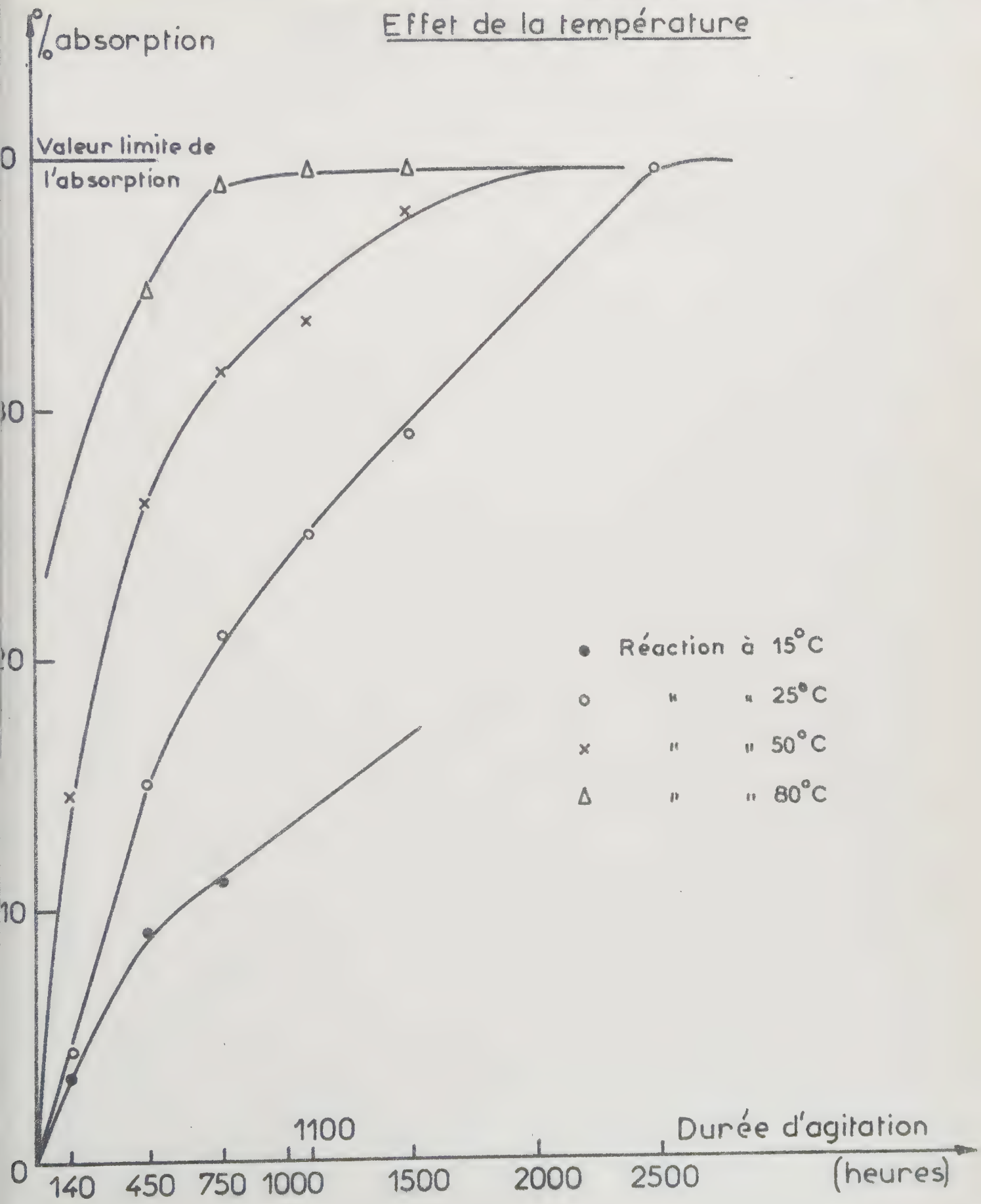


Fig. 6 Absorption par l'urée du P.O.E. $\bar{M}_v = 10400$

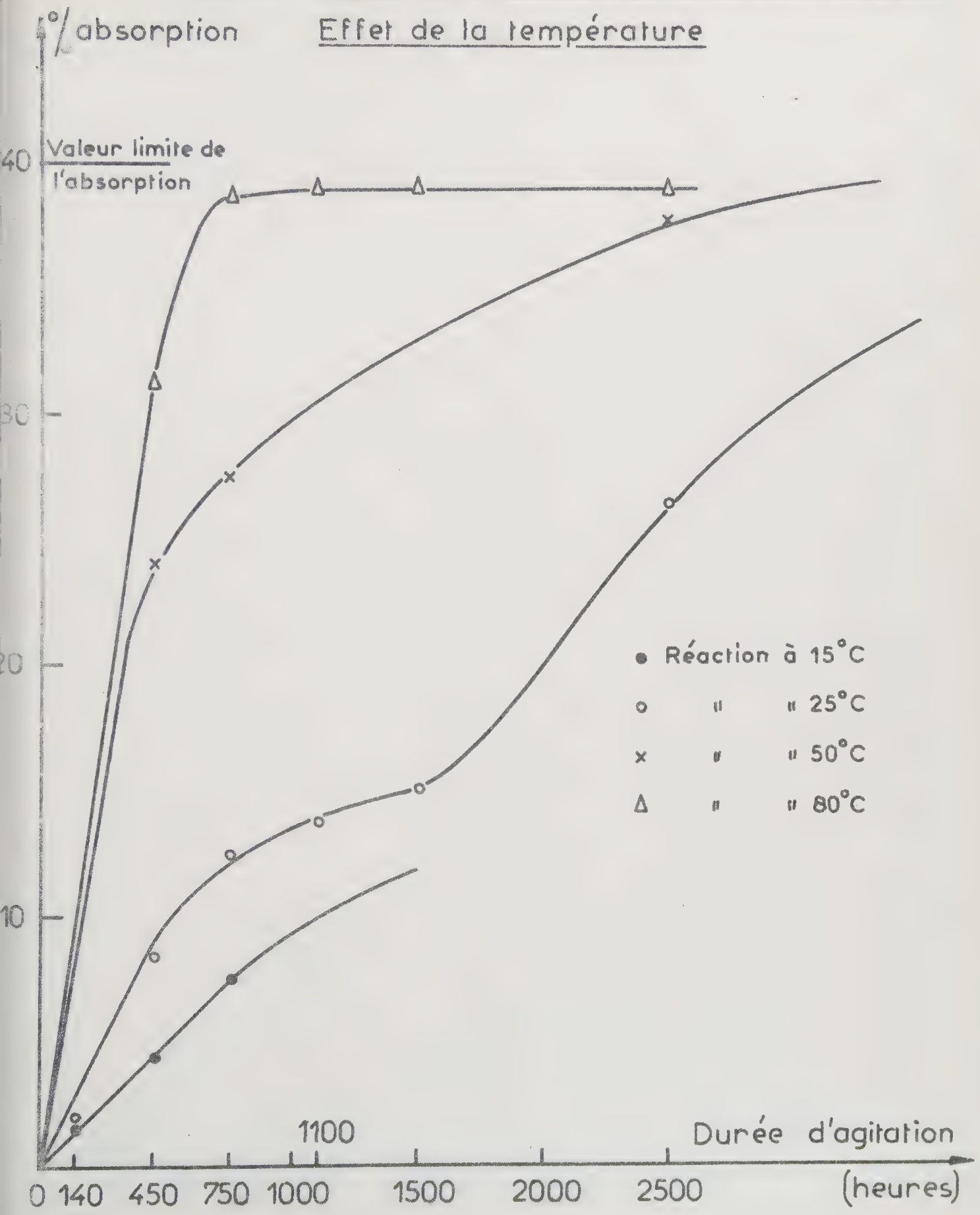
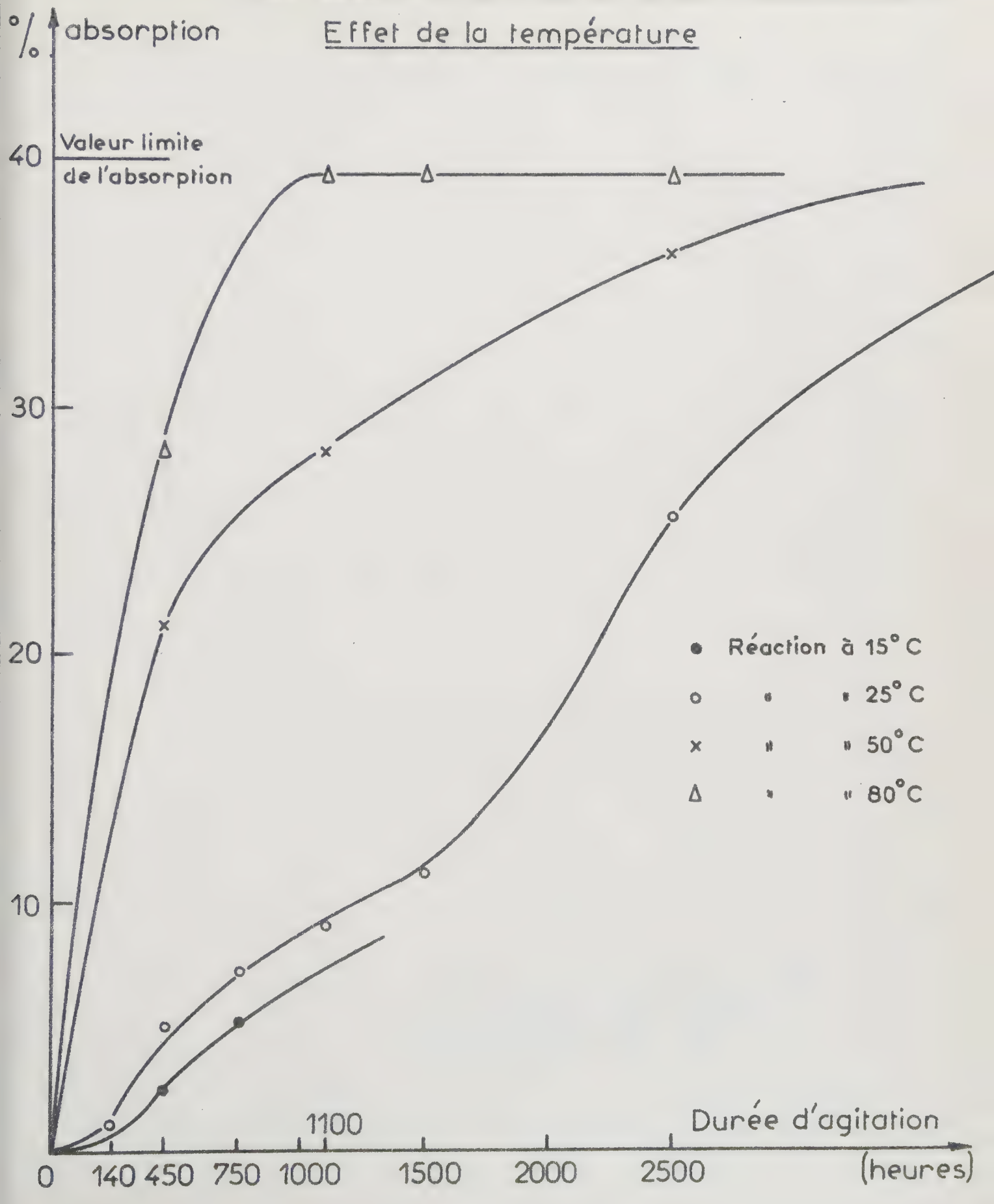


Fig. 7 Absorption par l'urée du P.O.E. $\bar{M}_v = 17\,500$



E - Influence de la nature du solvant sur la vitesse d'absorption

Si le benzène est un bon solvant des polyoxyéthylènes et un mauvais solvant de l'urée ou la thiourée, le dichloro-1,2 éthane remplit également ces conditions. W. SCHLENK [68] en avait d'ailleurs signalé l'emploi pour les petites molécules.

R. MAYER [45,46] a montré qu'en général les polyesters linéaires dissous dans le dichloro-1,2 éthane s'intégraient à l'urée plus rapidement qu'en solution benzénique. La Figure 8 et le Tableau 8 montrent qu'il en est bien de même lorsque les polyoxyéthylènes se combinent à l'urée. Les expériences ont été effectuées sur des solutions de 2 g de polyoxyéthylène ($\overline{M}_v$ = 6900) dans 50 cm^3 de solvant, contenant 2 g d'urée, finement pulvérisée et recristallisée avant l'emploi. Quel que soit le solvant, les produits finaux ont même composition, même point de fusion et même spectre d'absorption infra-rouge.

Durée d'agitation (en heures)	Taux d'absorption en g de POE pour 100 g d'urée	
	Benzène	Dichloro-1,2 éthane
100	21,8	29,0
300	26,4	32,8
360	27,0	33,6
1050	31,0	38,0
4000	40,0	40,0

Tableau 8 - Influence de la nature du solvant sur l'absorption par l'urée d'un polyoxyéthylène ($\overline{M}_v$ = 6900)

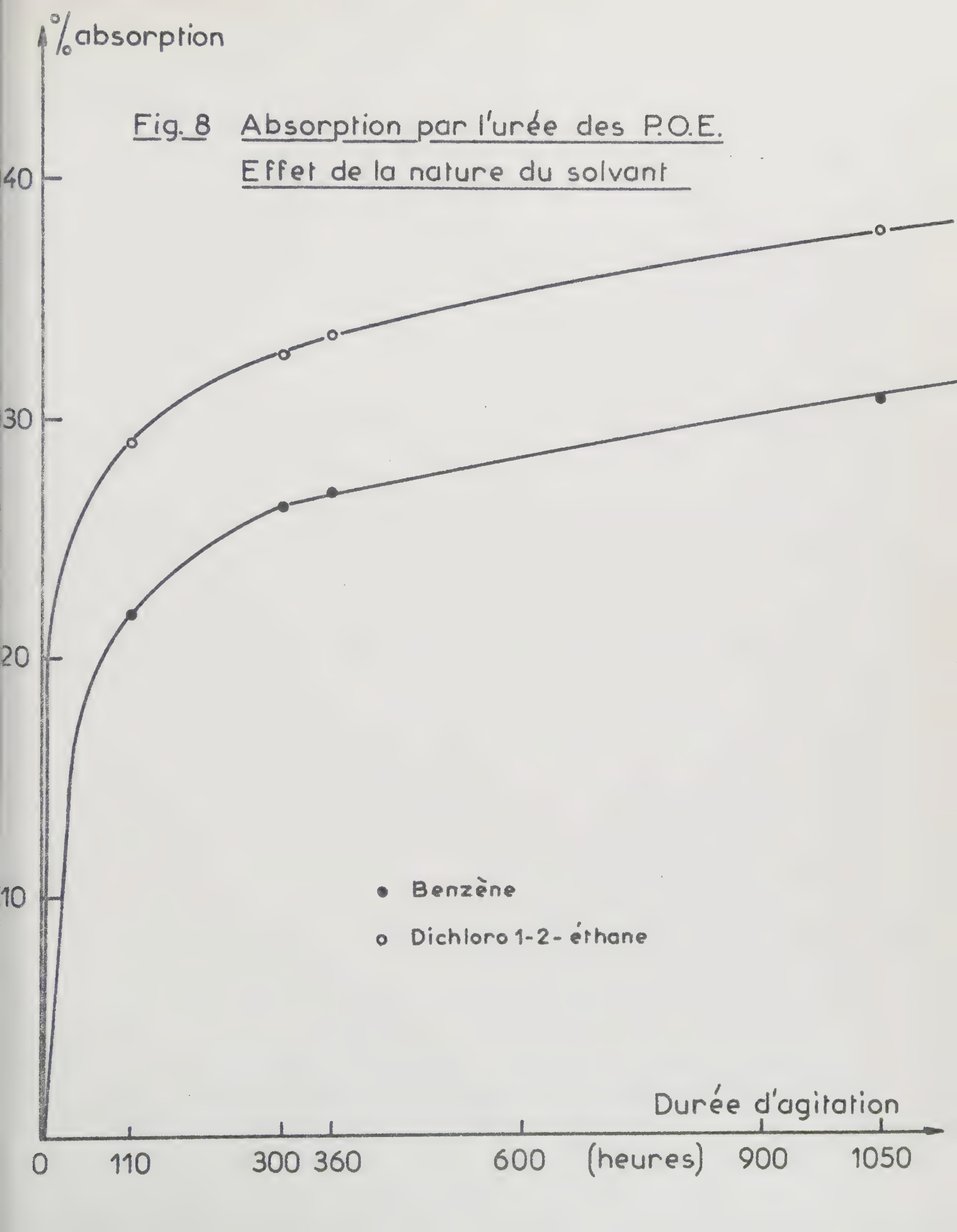


Fig. 8 Absorption par l'urée des P.O.E.
Effet de la nature du solvant

F - Conclusions

En résumé, la cinétique de l'absorption des polyoxyéthylènes par l'urée dépend de conditions dont certaines sont d'ailleurs difficiles à préciser. Nous avons constaté des différences notables dans le comportement de l'urée lorsque les facteurs suivants varient :

a) Pureté de l'urée : Cette substance recristallisée dans l'eau forme plus rapidement une combinaison avec les polyoxéthylènes que de l'urée commerciale simplement séchée.

b) Proportion relative d'urée par rapport au polymère - Un excès de polymère par rapport à l'urée permet à la combinaison saturée de se former plus rapidement, bien que dans ce cas la vitesse initiale d'absorption soit plus petite.

c) Masse moléculaire moyenne du polyoxyéthylène - Les macromolécules les plus courtes se combinent à l'urée le plus rapidement, du moins lorsque les masses moléculaires sont comprises entre 1000 et 30 000. Lorsque ces valeurs sont plus élevées (Polyox), la règle précédente n'est plus valable, mais il faut se garder d'en tirer des conclusions, car la pureté et la polydispersité des polymères sont peut-être en cause.

d) Température : L'influence de la température sur l'allure de la réaction est nette quelle que soit la masse moléculaire du polyoxyéthylène. Une augmentation de température favorise la formation de la combinaison. Cette propriété peut être attribuée à la plus grande solubilité à haute température de l'urée dans le benzène.

e) Nature du solvant : Les polyoxyéthylènes sont intégrès à l'urée plus rapidement dans le dichloro-1,2 éthane que dans le benzène.

III - EXTRACTION DU POLYMERE COMBINE

Les combinaisons de l'urée (ou de la thiourée) et des polyoxyéthylènes n'ont pas de solvants spécifiques. Les composés ont donc été mis en solution grâce aux solvants communs aux deux constituants.

Nous proposons , afin d'extraire quantitativement le polymère combiné, trois groupes de méthodes, l'un relatif aux combinaisons de l'urée, l'autre à celles de la thiourée; le troisième ayant l'avantage d'être commun aux deux catégories de combinaisons.

A - Extraction du polymère combiné à l'urée

Les solvants que l'on peut utiliser pour séparer l'urée du polymère dans leurs combinaisons sont de trois sortes :

- ceux qui dissolvent uniquement l'urée,
- ceux qui dissolvent uniquement le polyoxyéthylène,
- ceux qui dissolvent à la fois les deux constituants.

Ce sont les deux derniers que nous avons utilisés pour expérimenter les méthodes que nous proposons pour les combinaisons de l'urée.

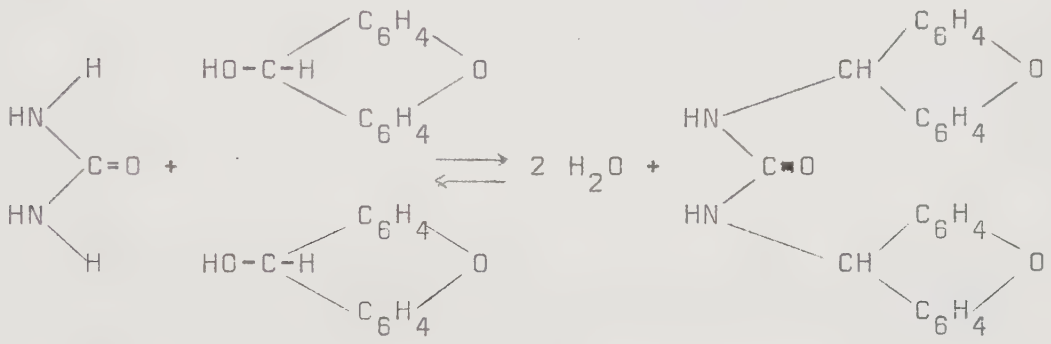
a) Traitement de la combinaison par le dioxanne

Cette méthode consiste à agiter la combinaison pendant 48 heures, à 25°C, dans le dioxanne . La totalité du polyoxyéthylène passe en solution en même temps qu'un peu d'urée, dont la solubilité est de l'ordre de 0,06 %. Le résidu d'évaporation du dioxanne est repris par le benzène pendant un temps très court ce qui élimine le peu d'urée présent .

b) Dosage de l'urée par la méthode au xanthydrol et séparation du polyoxyéthylène

L'eau dissout l'urée et les polyoxyéthylènes. L'urée peut alors être dosée par la méthode classique "à la dixanthyl urée"

La solution aqueuse de la combinaison est additionnée d'acide acétique, puis d'une solution méthylique de xanthydrol; la dixanthylurée précipite en paillettes.



Après une heure environ, les cristaux sont essorés et lavés à l'alcool éthylique, qui dissout le xanthydrol entraîné. On séche le produit sous vide à 80°C pendant 12 heures. Du poids de dixanthylurée obtenu on déduit celui de l'urée.

Le filtrat contient le polymère et l'excès de xanthydrol; son résidu d'évaporation est repris par l'heptane qui laisse le polyoxyéthylène insoluble et dissout le xanthydrol.

B - Extraction du polymère combiné à la thipurée

Aucun des deux traitements précédents ne s'applique aux combinaisons de la thiourée.

Le mode d'extraction du polymère combiné dépend de sa masse moléculaire moyenne.

Lorsque celle-ci est élevée (Polyox) on traite la combinaison par l'acétone anhydre qui dissout la totalité de la thiourée en laissant le polymère insoluble. Lorsque la masse moléculaire est inférieure à 30 000, l'acétone dissout le composé d'addition en totalité. On verse la solution dans le chlorobenzène afin de précipiter la thiourée. La séparation n'est pas rigoureuse, car une partie de la thiourée reste en solution.

C - Méthode de séparation du polymère combiné commune aux combinaisons de l'urée et de la thiourée - Séparation par dialyse

La solution aqueuse de la combinaison (1 g dans 50 cm^3 d'eau distillée) est placée dans un dialyseur. A l'aide d'un soufflet, on établit une pression sur cette solution comme l'indique la Figure 9. (L'étanchéité de l'appareil est assurée par un joint de caoutchouc). L'eau distillée extérieure à la membrane (500 cm^3) est renouvellée toutes les cent heures environ. L'urée ou la thiourée dialysent lentement. A titre d'exemple, la Figure 10 montre que la séparation de la thiourée et du polyoxyéthylène est très satisfaisante.

L'analyse infra-rouge des produits qui ont diffusé confirme que la membrane est imperméable aux polyoxyéthylènes.

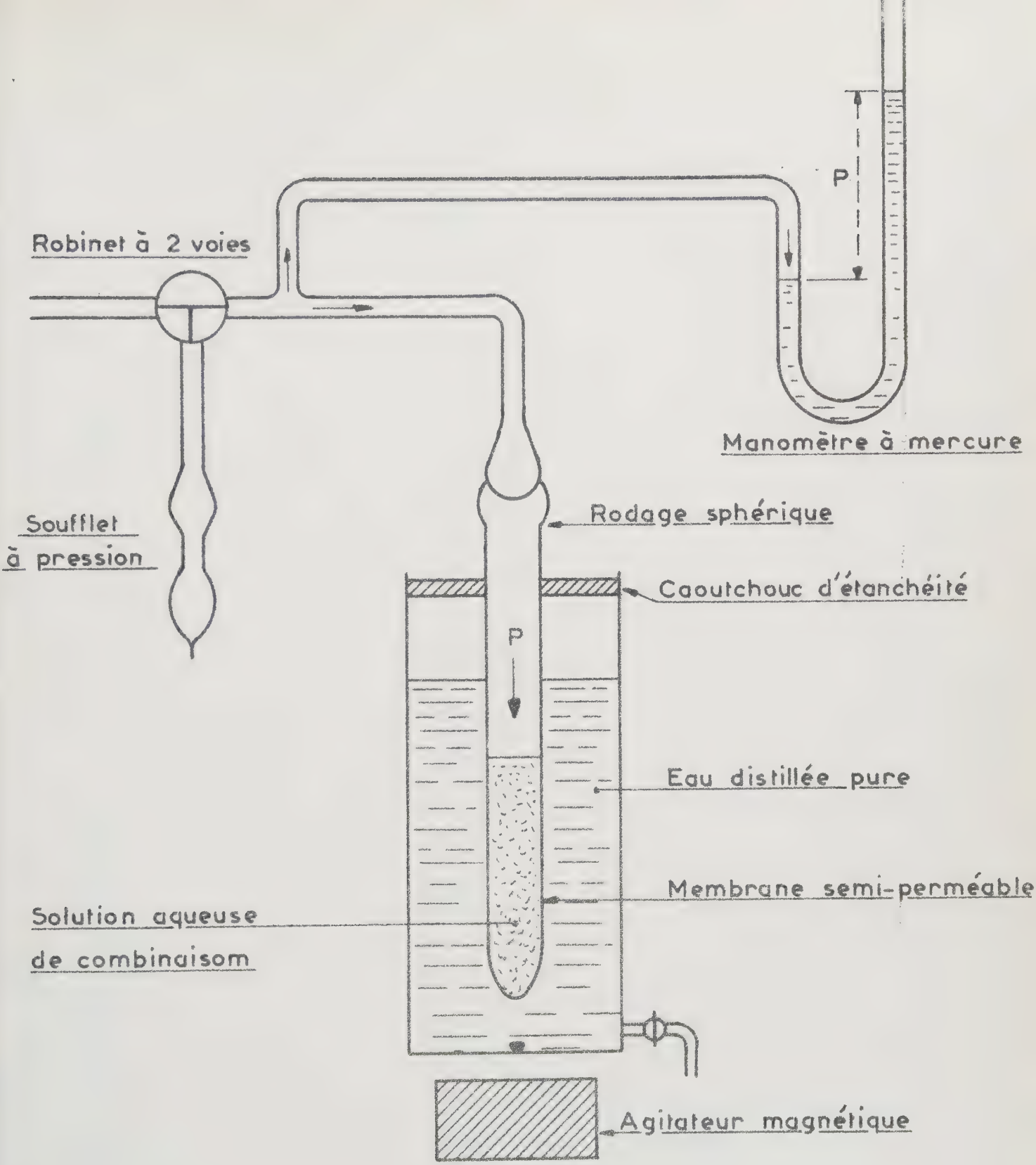


Fig. 9 Schéma d'un Dialyseur

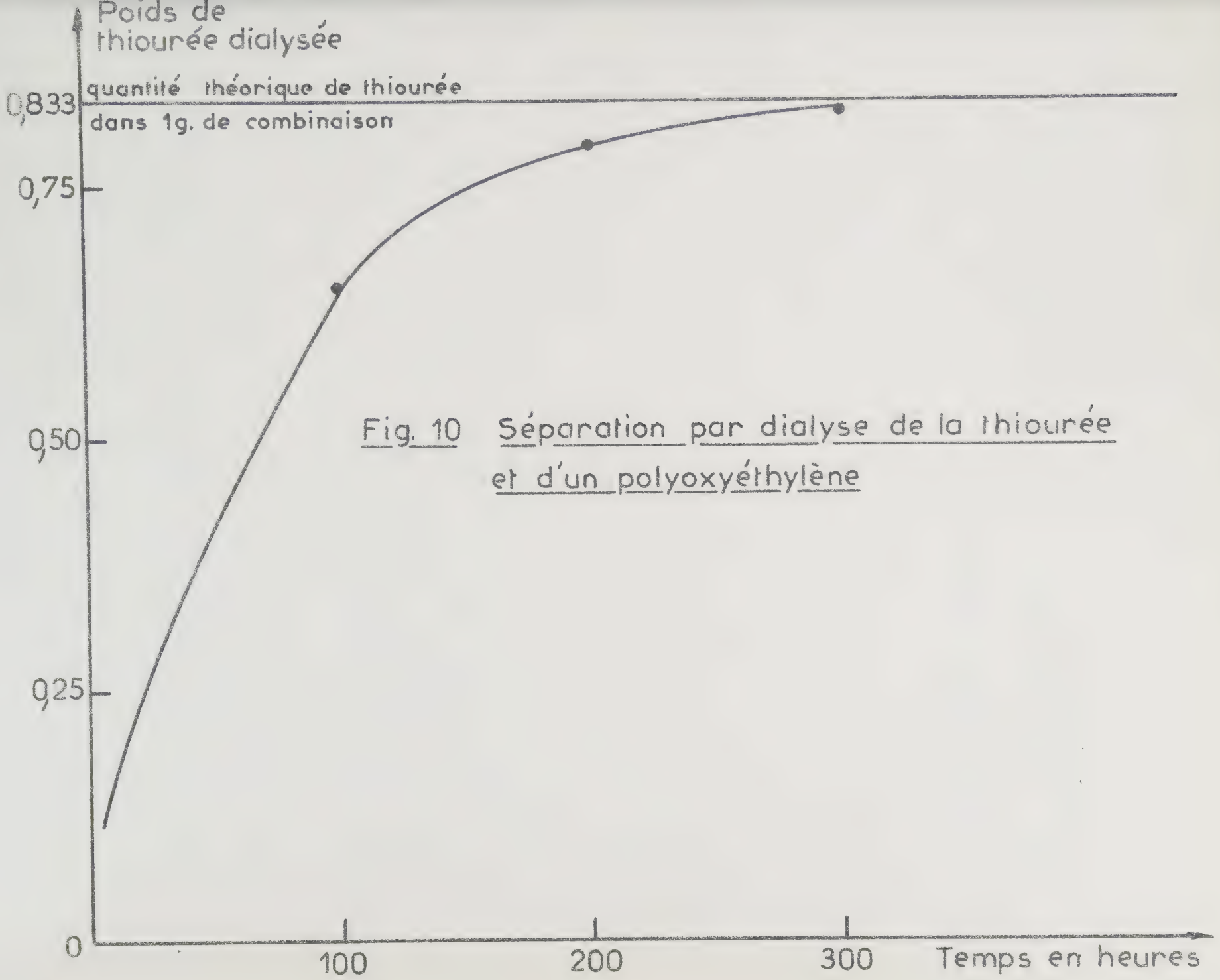


Fig. 10 Séparation par dialyse de la thiourée et d'un polyoxyéthylène

Nous l'avions d'ailleurs vérifié sur des solutions aqueuses de polymères et cela pour des masses moléculaires moyennes comprises entre 10^3 et 10^6.

Cette méthode, bien que longue, a été employée dans la majorité des cas.

IV - CONCLUSIONS

a) Dans la première partie de ce travail nous avons étudié les méthodes de préparation des composés d'addition entre l'urée et la thiourée et les polyoxyéthylènes. Cette étude suggère l'ébauche d'un mécanisme de formation que nous préciserons par la suite.

b) La cinétique de formation de ces combinaisons est influencée par de nombreux facteurs souvent difficiles à préciser. Nous avons étudié l'influence des paramètres liés à l'absorbant comme sa nature, sa pureté, sa proportion relative dans la réaction, puis ceux liés au polymère comme sa masse moléculaire moyenne. En outre, la température, la nature du solvant au sein duquel s'effectue la réaction influent de manière notable sur la marche du phénomène.

c) Nous proposons par ailleurs plusieurs méthodes ayant pour but d'extraire le polymère combiné. La plus satisfaisante consiste à dialyser l'urée ou la thiourée à partir des solutions aqueuses de leurs combinaisons avec les polyoxyéthylènes.

* * *
* * * *

C H A P I T R E II

"ETUDE DES PROPRIETES DES COMBINAISONS D'ADDITION DE L'UREE (OU DE LA THIOUREE) ET DES POLYOXYETHYLENES"

INTRODUCTION

Après avoir préalablement étudié quelques propriétés physiques des diverses combinaisons d'addition de l'urée et de la thiourée avec les polyoxyéthylènes, nous envisagerons, la limite d'absorption étant atteinte, le problème de la concurrence entre fractions de masses moléculaires différentes vis-à-vis du solide et de la solution. Cette étude nous conduira à envisager des procédés nouveaux de fractionnement des polyoxyéthylènes.

I - PROPRIETES PHYSIQUES DES COMBINAISONS D'ADDITION DES POLYOXYETHYLENES ET DE L'UREE (OU DE LA THIOUREE)

A - Solubilités des combinaisons d'addition de l'urée (ou de la thiourée) et des polyoxyéthylènes

Les combinaisons de l'urée et des polyoxyéthylènes se dissolvent dans les solvants communs aux deux constituants : l'eau, le tétrahydrofuranne, le diméthylformamide. Elles sont insolubles dans l'éther, le cyclohexane ou l'heptane.

Lorsqu'on soumet ces combinaisons à l'action d'un solvant d'un seul des constituants, il arrive qu'elles restent intactes, c'est le cas du benzène. La stabilité de cette classe de composés dans le benzène, par ailleurs bon solvant des polyoxyéthylènes, est remarquable puisqu'il laisse les combinaisons insolubles lorsque sa température d'ébullition (Eb = 80°C) est atteinte.

Au contraire, le dioxanne ou la cyclohexanone dissolvent

le polymère en laissant l'urée insoluble.

B - Absorption infra-rouge des combinaisons d'addition de l'urée et des polyoxyéthylènes

Les spectres d'absorption infra-rouge des combinaisons d'addition de l'urée et des polyoxyéthylènes ont été obtenus au moyen d'un appareil Perkin-Elmer, modèle 21 à double faisceau. Les produits finement pulvérisés ont été mélangés à du bromure de potassium en pastilles sous 3000 kg/cm^2 environ.

La planche 1 montre le spectre d'absorption infra-rouge d'une combinaison saturée entre l'urée et un polyoxyéthylène de masse moléculaire viscosimétrique moyenne $\overline{M}_v$ = 10 400. La comparaison de ce spectre d'absorption avec celui du mélange artificiel des deux constituants dans les mêmes proportions que celles de la combinaison, montre que les bandes d'absorption sont identiques. Nous n'avons noté aucune différence de fréquences pour les 2 cas considérés.

On ne peut donc différencier par ce moyen l'urée pure de celle qui est combinée au polymère.

Ce fait prouve la faiblesse des interactions entre les constituants dans leur combinaison. Tel n'est pas le cas pour les composés d'insertion classiques de l'urée et des hydrocarbures [5], ni pour les combinaisons entre l'urée et les polyesters linéaires [45,46] dont les spectres d'absorption infra-rouge diffèrent notablement de ceux de leurs constituants.

Ces remarques suggèrent que les composés d'addition entre l'urée et les polyoxyéthylènes forment une catégorie nouvelle de combinaisons. Nous verrons qu'il en est bien ainsi dans le dernier Chapitre de ce mémoire, en étudiant leurs structures par diffraction des Rayons X.

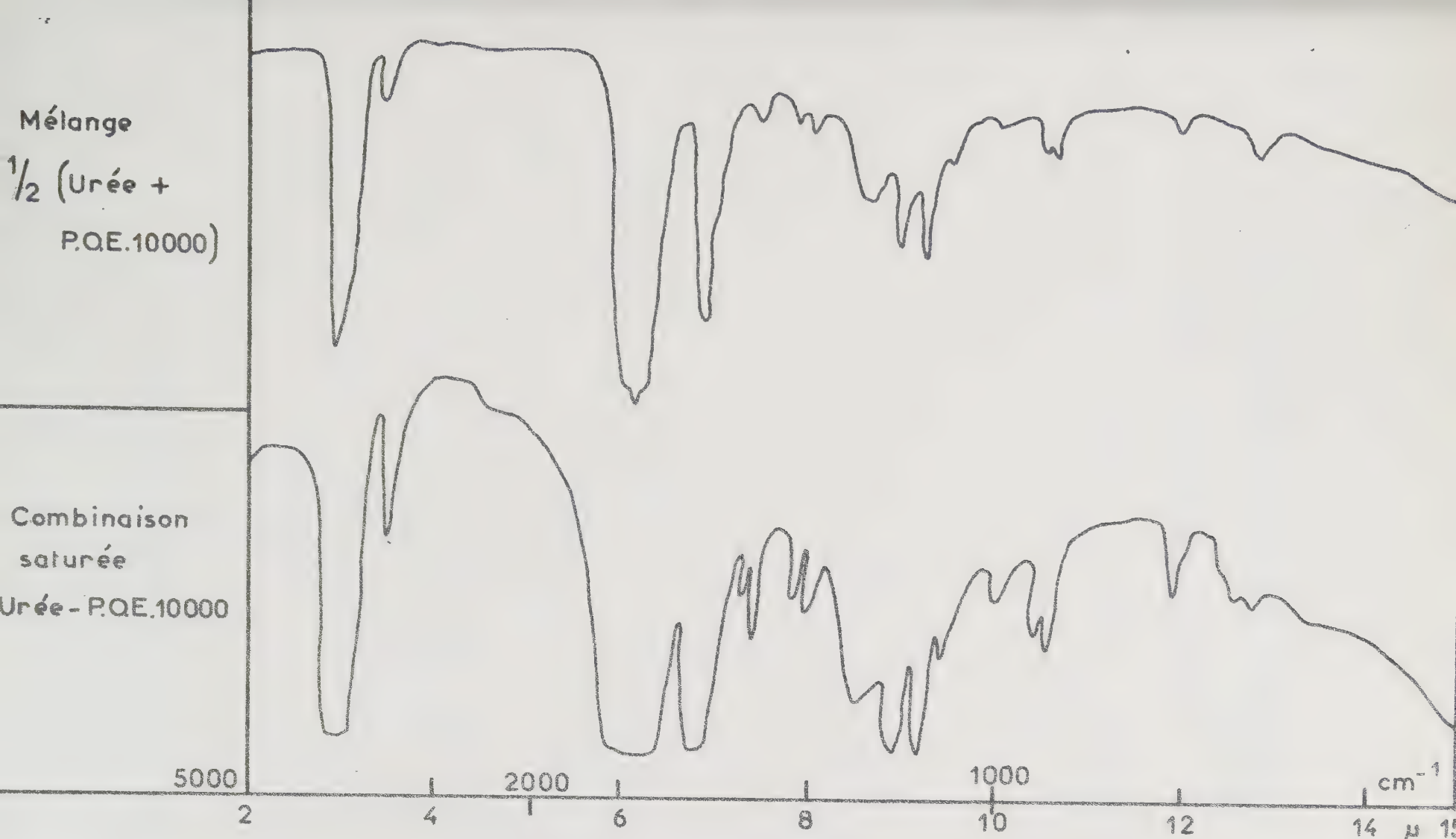


Planche 1: Spectres d'absorption infra-rouge d'une combinaison d'addition urée-P.O.E. et d'un mélange d'urée et de polyoxyéthylène

C - Températures de fusion des combinaisons d'addition des polyoxyéthylènes et l'urée ou la thiourée

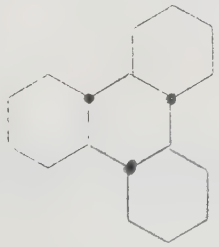
a) Cas des combinaisons de l'urée

Certains auteurs ont signalé la possibilité de former les composés d'addition de l'urée en fondant ensemble les deux constituants. Ces combinaisons peuvent cependant être dissociées par chauffage : si l'on provoque leur fusion, l'urée reprend sa structure initiale.

De nombreux travaux en particulier ceux de C.H.B. KNIGHT [39] et R. MIQUEL [52] et de leurs collaborateurs, montrent que les composés d'insertion se décomposent en général bien avant le point de fusion de l'urée (F = 132,7°C). H.G. McADIE [49,50] a étudié par analyse thermique différentielle la décomposition des combinaisons de l'urée avec les paraffines linéaires de (C_{10} à C_{20}), les alcools, les bromures d'alkyle, les acides carboxyliques et les alkylamines correspondants. Cette étude montre que les températures de dissociation s'élèvent progressivement avec la longueur des chaînes mais restent inférieures au point de fusion de l'urée pure. Ce fait indique une faible stabilité pour les composés d'insertion des hydrocarbures et de l'urée.

R. MAYER [45,46] a indiqué que les températures de fusion des combinaisons entre les polyesters et l'urée étaient, en général, comprises entre 140° et 150°C.

En combinant le trans-antitrans-antitrans perhydrotriphénylène (F = 127°C) de formule :



respectivement avec l'acide stéarique (F = 69°C), le polyéthylène (F = 135°C) et le trans-1,4-polybutadiène (F = 127°C). M. FARINA et ses collaborateurs [26] ont obtenu des composés d'addition très stables fondant respectivement à 158°C, 181°C et 183°C.

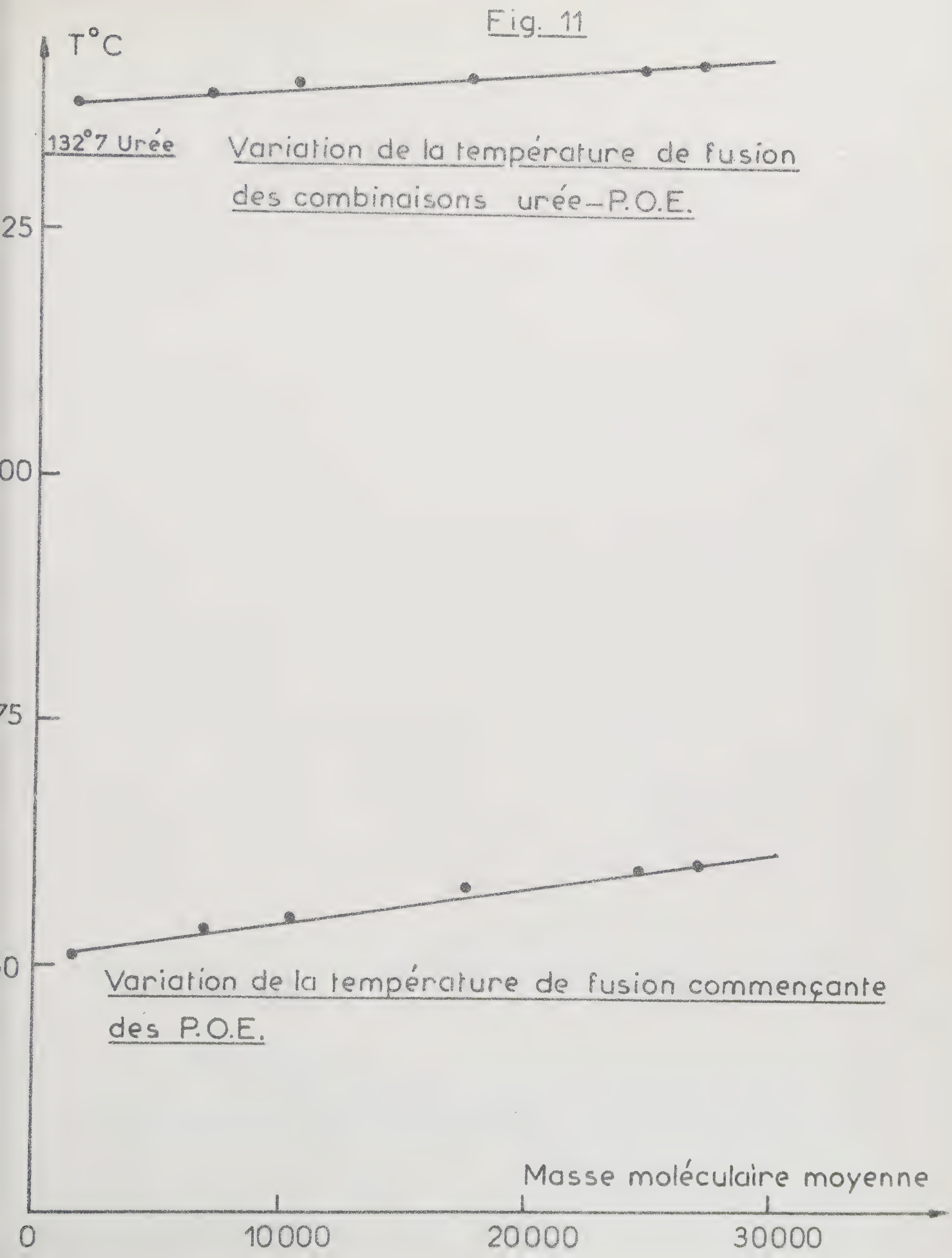
Les faits précédents suggèrent qu'un composé à longue chaîne doit former avec l'urée une combinaison plus stable et moins fusible que celle que l'on peut obtenir avec une petite molécule.

Ces remarques s'appliquent aux combinaisons saturées des polyoxyéthylènes et de l'urée. Ces composés fondent à point fixe comme l'indique le Tableau 9, sur lequel nous avons porté en regard des masses moléculaires moyennes des polyoxyéthylènes leurs points de fusion ainsi que ceux de leurs combinaisons avec l'urée.

Masse moléculaire viscosimétrique des POE $\overline{M}_v$	Température de fusion des POE (en ° C)	Température de fusion des combinaisons saturées Urée - POE (en ° C)
		132,7 urée pure
1 530	51 - 52,5	138
6 900	54 - 56	139
10 400	55 - 57	140,5
17 450	58 - 60	141
24 600	60 - 61	142
27 000	60,5 - 62	142,5
330 000	63 - 64,5	145

Tableau 9 - Températures de fusion des combinaisons d'addition de l'urée et des polyoxyéthylènes

Fig. 11


T°C
132°7 Urée
Variation de la température de fusion des combinaisons urée-P.O.E.
25
00
75
0
Variation de la température de fusion commençante des P.O.E.
Masse moléculaire moyenne
0
10000
20000
30000

On constate que lorsque les températures de fusion du polymère passent de 51°C à 64°C, celles de leurs combinaisons avec l'urée s'échelonnent entre 138°C et 145°C. Dans chaque cas la fusion observée au microscope est nette et congruente, alors que le polymère initial ne fond pas à point fixe, mais sur une zone de 2°C environ.

Sur la Figure 11, nous avons porté en fonction de la masse moléculaire moyenne les températures de fusion commençante des polyoxyéthylènes et celles de leurs combinaisons avec l'urée. Les points se placent respectivement sur deux droites.

On voit en outre que les températures de fusion des combinaisons augmentent avec les masses moléculaires des polymères combinés. De plus elles sont toujours supérieures à celles de fusion des deux constituants. C'est l'indice d'une stabilité thermique du réseau cristallin des composés d'addition urée-polyoxyéthylène supérieure à celle du réseau des constituants séparés.

b) Cas des combinaisons de la thiourée

Les résultats précédents ne se généralisent pas aux combinaisons de la thiourée que nous avons obtenues. Leurs points de fusion restent, en effet, toujours intermédiaires entre ceux des deux constituants mais proches de celui de la thiourée (F = 184°C).

A titre d'exemple, une combinaison saturée entre 180 g de polyoxyéthylène de masse moléculaire moyenne $\overline{M}_v$ = 27 000 (F = 60,5°C - 62°C) et 100 g de thiourée fond à 174°C .

D - Conclusions

a) Les combinaisons de l'urée (ou de la thiourée) et des polyoxyéthylènes n'ont pas de solvant qui ne dissolve aussi les

deux constituants séparément. Elles peuvent être dissociées, ou non, par un solvant propre à l'un des constituants.

b) Les spectres d'absorption infra-rouge d'une combinaison saturée entre l'urée et un polyoxyéthylène ou du mélange mécanique des deux constituants sont identiques.

c) Les températures de fusion des combinaisons croissent avec la masse moléculaire des polymères intégrés à l'urée. Ces températures sont nettes et toujours supérieures à celles de fusion des deux constituants.

II - REACTIONS D'ECHANGE ENTRE POLYMERES COMBINES A L'UREE ET POLYMERES EN SOLUTION

A - Introduction

Nous avons précédemment signalé que la vitesse d'absorption par l'urée des polyoxyéthylènes dépendait notablement, pour une température donnée, de leurs masses moléculaires moyennes : ce sont les polymères de faibles masses moléculaires qui se combinent le plus rapidement.

Il faut remarquer ici, qu'après une durée d'agitation suffisante, tous les polyoxyéthylènes quelle que soit leur masse moléculaire moyenne, se combinent à l'urée dans des proportions pratiquement identiques et très voisines de 40 g de polymère pour 100 g d'urée.

L'ensemble de ces faits n'est que l'expression brute de résultats expérimentaux : trop de facteurs peuvent, en effet, intervenir, qui modifient l'allure d'une réaction hétérogène.

Il en va autrement des phénomènes d'équilibre que nous allons envisager.

B - Expérience fondamentale

Nous avons cherché à savoir si les polyoxyéthylènes de faibles masses moléculaires que l'urée absorbe le plus rapidement, sont aussi le plus énergiquement retenus.

Pour cela nous avons agité de l'urée saturée de polymère de faible masse moléculaire avec une solution benzénique d'un polyoxyéthylène de masse moléculaire élevée.

Dans une seconde expérience, nous avons inversé les conditions, c'est-à-dire que le polymère de bas poids moléculaire, se trouve en solution et celui de haut poids moléculaire est combiné à l'urée.

Ces expériences font appel à deux polyoxyéthylènes de viscosités intrinsèques et de masses moléculaires moyennes respectives :

- $[\eta_1] = 7,0$ $\quad \overline{M}_{v1} = 1\,530$
- $[\eta_2] = 41,0$ $\quad \overline{M}_{v2} = 20\,150$

Dans les deux cas, les combinaisons initiales sont saturées et formées de 0,400 g de polymère pour 1,000 g d'urée. Les poids de polymère dans chaque phase étant égaux, (0,400 g combiné à l'urée et 0,400 g en solution) on peut suivre facilement les échanges éventuels en déterminant les concentrations et les "viscosités relatives" des solutions centrifugées. Lorsqu'un état stationnaire semble atteint, nous avons mesuré la viscosité intrinsèque de la solution.

Le Tableau 10 donne l'essentiel des résultats de ces mesures.

Type de combinaisons	Durée d'agitation (heures)	Concentration des solutions %	Viscosités relatives des solutions
Combinaison saturée (Urée-POE 20 150)	0	0,80	7,50
+	170	0,80	7,63
	350	0,80	7,46
Solution POE 1 530	620	0,80	7,26
Viscosité intrinsèque stationnaire de la solution : 7,0			
Combinaison saturée (Urée-POE 1 530)	0	0,78	48,00
+	170	0,78	23,11
	350	0,78	22,89
Solution POE 20 150	620	0,78	22,89
Viscosité intrinsèque stationnaire de la solution : 20,5			

Tableau 10 - Réactions d'échange entre polyoxyéthylènes dissous dans la solution benzénique et combiné à l'urée

Il en ressort immédiatement que la concentration en poids des solutions reste constante. Deux possibilités peuvent rendre compte de ce fait : soit l'absence de tout échange, soit un échange poids pour poids.

Ainsi lorsque la solution primitive contient le polymère à bas poids moléculaire l'examen du Tableau montre que, outre

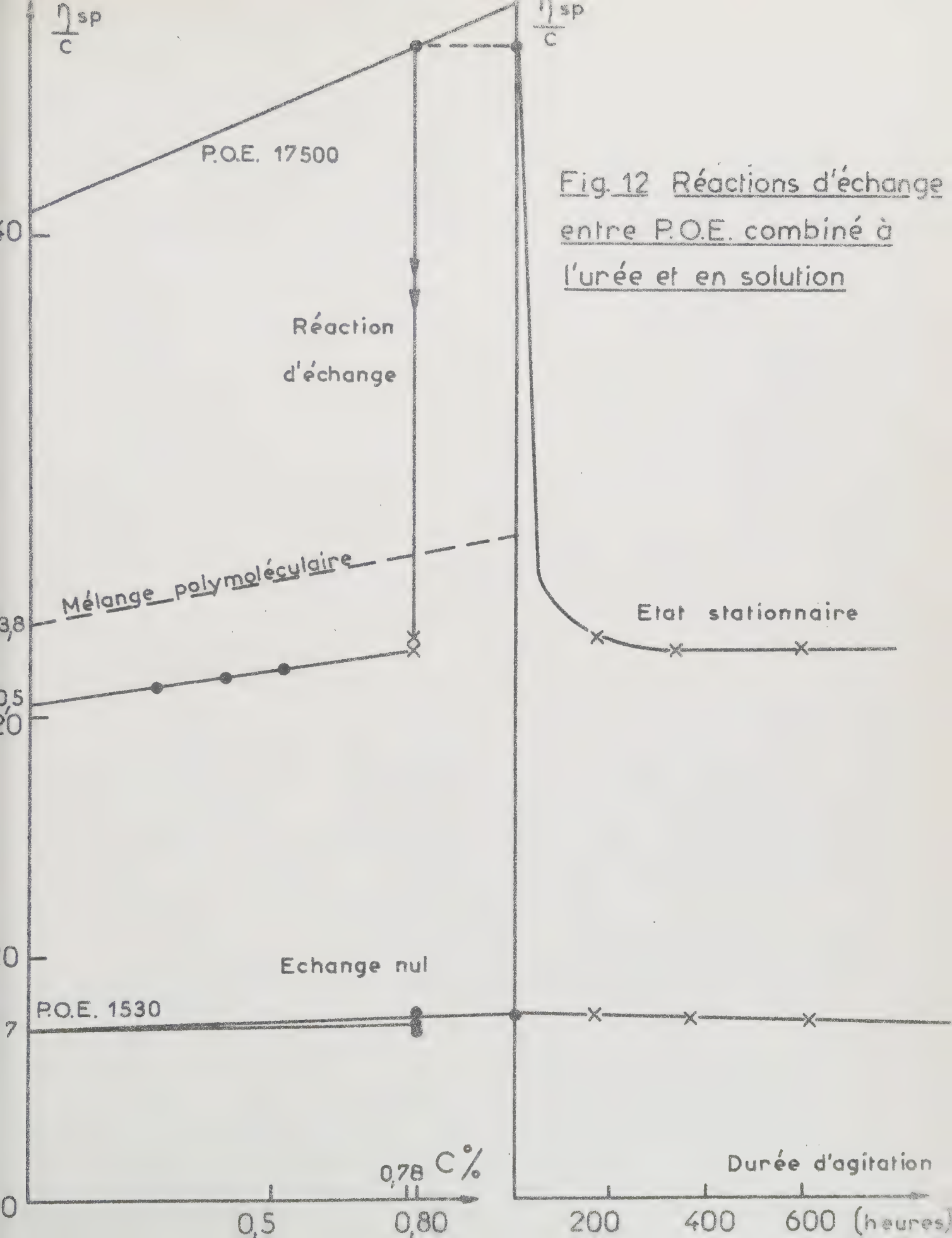


Fig. 12 Réactions d'échange entre P.O.E. combiné à l'urée et en solution

la concentration de la solution, sa viscosité reste également constante au cours du temps. Il n'y a donc effectivement aucun échange lorsque le polymère de haut poids moléculaire est intégré au solide. Par contre, lorsque ce même échantillon dissous dans la phase liquide, se trouve en contact avec une combinaison saturée de polyoxyéthylène de faible masse moléculaire, le Tableau 10 et la Figure 12 montrent que la viscosité décroît rapidement jusqu'à une valeur minimale stationnaire. Un échange entre les deux catégories de molécules a donc lieu dans ce cas. Cependant il ne porte que sur environ 70 % des polyoxyéthylènes présents dans chaque phase, ce qui démontre que les échanges observés ne s'effectuent pas au hasard. Cependant les états finaux des deux systèmes n'étant pas identiques, il faut admettre que l'un d'eux, au moins, n'a pas atteint l'équilibre, et se trouve à un état simplement stationnaire.

C - Conclusions

Les résultats précédents montrent qu'à "l'équilibre," les macromolécules les plus longues passent en proportion plus élevée dans l'urée mais l'état atteint expérimentalement ne correspond pas à l'équilibre thermodynamique. L'arrêt de l'échange observé est probablement dû au fait qu'il devient de plus en plus lent à mesure qu'il affecte les couches les plus profondes des grains de la combinaison cristallisée.

Les faits qui viennent d'être décrits permettent d'imaginer le principe d'un nouveau moyen de fractionner les polyoxyéthylènes.

III - FRACTIONNEMENT DES POLYOXYETHYLENES AU MOYEN DE L'UREE OU DE LA THIOUREE

INTRODUCTION

J. PARROD et A. KOHLER [59,60] ont signalé au cours de leurs essais d'absorption des polyoxyéthylènes par l'urée et la thiourée que les solutions benzéniques de polyoxyéthylènes contenaient des polymères de masses moléculaires de plus en plus faibles. Ils en ont déduit que les molécules les plus longues devraient être absorbées de préférence.

A cette affirmation, on pouvait objecter que la diminution de masse moléculaire moyenne des solutions résiduelles pourrait être dûe à la dégradation du polymère, probablement sous l'influence de l'oxygène de l'air enfermé dans le flacon réactionnel.

Nous avons donc isolé les combinaisons des polyoxyéthylènes et de l'urée ou de la thiourée. Les méthodes décrites précédemment permettent d'extraire le polymère combiné. La détermination de sa viscosité intrinsèque montre que sa masse moléculaire moyenne est, dans la presque totalité des cas, supérieure à celle de l'échantillon initial. De plus, nous avons vérifié que les viscosités intrinsèques des deux polyoxyéthylènes respectivement restés en solution et combinés à l'urée ou à la thiourée reconstituaient celle de l'échantillon non traité.

Ces diverses précautions permettent ainsi d'exclure l'intervention de phénomènes parasites. On pourrait en effet imaginer, outre l'éventuelle dégradation du polymère, des liaisons macromolécules-absorbant, des liaisons entre polymères ou même la présence dans la phase liquide d'une certaine proportion de combinaison à l'état dissous, tous ces phénomènes faussent les mesures viscosimétriques.

A - Techniques utilisées

Nous avons utilisé la même technique que pour notre étude cinétique, mais la description de l'effet de fractionnement nécessite l'analyse des constituants à divers stades de l'absorption. Plusieurs expériences de différentes durées ont été conduites simultanément. Après le temps nécessaire à l'absorption d'une partie du polymère, l'un des essais est arrêté et le mélange est centrifugé, On isole ainsi deux phases :

- l'une, liquide contenant le polymère non absorbé en solution benzénique.
- l'autre, solide contenant l'urée ou la thiourée combinée à une certaine quantité de polymère.

La solution benzénique servira à l'analyse du polymère non absorbé et à la détermination de sa masse moléculaire.

Le solide est lavé et séché sous vide pendant 5 heures. Le polymère combiné est alors extrait par l'un des procédés que nous avons décrits. Ces méthodes d'extraction sont différentes suivant la nature de l'absorbant.

Pour la majorité des combinaisons de l'urée, nous avons isolé le polymère absorbé en traitant le solide par le dioxanne qui, rappelons-le, dissout le polymère en laissant l'urée pratiquement insoluble. Après évaporation du dioxanne, le résidu solide, exempt d'urée est repris par le benzène.

Pour les combinaisons de la thiourée les procédés faisant appel à un solvant sélectif sont trop imparfaits. Aussi avons-nous eu recours à la dialyse, procédé dont le seul inconvénient est la lenteur.

Les masses moléculaires moyennes des diverses fractions ont été calculées à partir des valeurs de leurs viscosités intrin-

sèques dans le benzène, à l'aide de la loi :

$$[\eta] - [\eta]_o = KM^{\alpha}$$

avec $[\eta]_o = 0$ $K = 0,0485$ $\alpha = 0,68$

B - Fractionnement des polyoxyéthylènes à l'aide de l'urée

Dans notre étude du phénomène de fractionnement des polyoxyéthylènes par l'urée, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Nous avons conduit l'absorption par l'urée d'un mélange à poids égaux de deux polyoxyéthylènes de masses moléculaires moyennes notablement différentes.

- Nous avons tenté le fractionnement, non plus d'un mélange de polymère, mais d'un échantillon commercial de polyoxyéthylène. Nous verrons que l'effet observé est différent suivant la masse moléculaire moyenne du polymère expérimenté.

a) Fractionnement d'un mélange équimoléculaire de deux polyoxyéthylènes de masses moléculaires moyennes différentes

Nous avons précédemment montré que l'absorption des polyoxyéthylènes par l'urée atteignait un état stationnaire lorsque 40 g de polymère étaient combinés à 100 g d'urée : les taux d'absorption limites sont de 40 %.

Afin d'étudier le fractionnement proposé nous nous sommes placés dans deux cas notablement différents :

- Dans le premier, la quantité de polymère employée est inférieure à celle qui est susceptible de se combiner à

l'urée. 1 g de polyoxyéthylène dissous dans 25 cm^3 de benzène est agité avec 4 g d'urée; à la limite le taux d'absorption ne sera donc que de 25 %.

- Dans le second cas, c'est le polymère qui est en excès. Ainsi 1 g de polyoxyéthylène dissous dans 25 cm^3 de benzène est mis en contact de 2 g d'urée et on pourrait théoriquement atteindre un taux d'absorption de 50 %.

1) 1er. cas : Fractionnement d'un mélange à poids égaux de deux polyoxyéthylènes dans le cas où la totalité du polymère peut se combiner

Cette absorption a été conduite sur un mélange à poids égaux de deux échantillons de masses moléculaires viscosimétriques moyennes et de viscosités intrinsèques respectives :

- 0,5 g de POE $\bar{M}_{v1}$ = 1 530 $[\eta_1]$ = 7,0
- 0,5 g de POE $\bar{M}_{v2}$ = 20 160 $[\eta_2]$ = 41,0

La masse moléculaire viscosimétrique moyenne mesurée de ce mélange est : $\bar{M}_{v_M}$ = 9 030 $[\eta_m]$ = 23,8

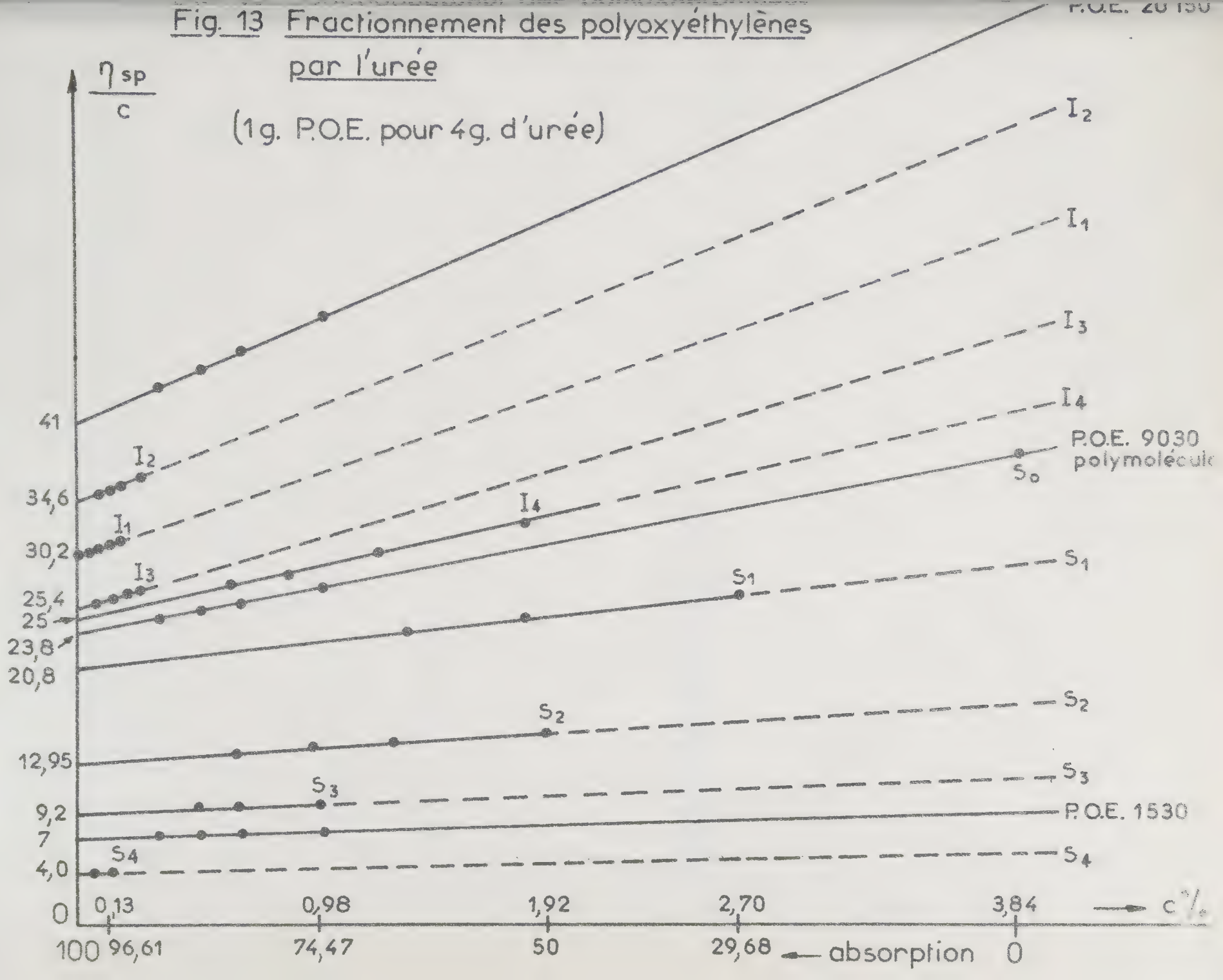
Si on la calcule (*) on trouve: $\bar{M}_{v_M}$ = 9 080 $[\eta_m]$ = 24

Comme l'indique le Tableau 11 et la Figure 13, nous avons déterminé les masses moléculaires viscosimétriques à la fois des

---

(*) Nous rappellerons que la viscosité intrinsèque $[\eta_m]$ d'un mélange polydisperse est telle que : $[\eta_m] = \Sigma c_i \eta_i$, où c_i sont les proportions en poids des constituants i.
En simplifiant et en considérant un mélange de deux espèces en proportions égales : c_1 et c_2, la relation précédente devient : $[\eta_m] = \frac{1}{2}\left([\eta_1] + [\eta_2]\right)$

Fig. 13 Fractionnement des polyoxyéthylènes par l'urée



Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent %	Polymère non combiné				Polymère combiné			
	Concentration %		$[\eta]$	$\overline{M}_v$	Concentration %		$[\eta]$	$\overline{M}_v$
0	S_0	3,84	23,80	9030	-		-	-
29,68	S_1	2,70	20,80	7430	I_1	0,175	30,20	12 860
50,00	S_2	1,90	12,90	3700	I_2	0,25	34,60	15 750
74,47	S_3	0,98	9,20	2240	I_3	0,25	25,40	9 970
96,61	S_4	0,13	4,00	650	I_4	1,82	25,00	9 740

Tableau 11 - Evolution des masses moléculaires moyennes des polyoxyéthylènes au cours de la formation de leurs combinaisons avec l'urée (cas 1:1 g POE/4 g Urée)

De ces résultats, il ressort que ce sont les fractions de masses moléculaires les plus faibles qui restent en solution. On constate, en outre, que les masses moléculaires des fractions combinées restent constamment supérieures à celles du produit initial.

Nous venons de voir que les viscosités intrinsèques des fractions combinées et non combinées sont additives :

$$[\eta_m] = c_1 [\eta_1] + c_2 [\eta_2]$$

(c_1 et c_2 représentent leurs proportions pondérales relatives dans le mélange).

La somme ainsi obtenue, doit être égale à la viscosité intrinsèque du mélange initial, si aucun effet, autre que le fractionnement n'est venu perturber le phénomène.

CARACTERISTIQUES DU MELANGE

Constituants :	$[\eta_1]$ = 7,00	$\overline{M}_{v_1}$ = 1 530	0,5 g
	$[\eta_2]$ = 41,00	$\overline{M}_{v_2}$ = 20 160	0,5 g
Mélange :	$[\eta_m]$ = 23,90	$\overline{M}_{vm}$ = 9 030	trouvé
	$[\eta_m]$ = 24,00	$\overline{M}_{vm}$ = 9 080	calculé

Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent %	Polymère non combiné		Polymère combiné		Polymère total	
	$[\eta]$	$\overline{M}_v$	$[\eta]$	$\overline{M}_v$	$[\eta]$	$\overline{M}_v$
0	23,80	9 030	0	0	23,80	9 030
29,68	20,80	7 430	30,20	12 860	23,60	8 950
50,00	12,90	3 700	34,60	15 750	23,80	9 030
74,47	9,20	2 240	25,40	9 970	21,30	7 700
96,61	4,00	650	25,00	9 740	25,50	10 050

Tableau 12 - Fractionnement d'un mélange à poids égaux de deux polyoxyéthylènes se combinant en totalité à l'urée

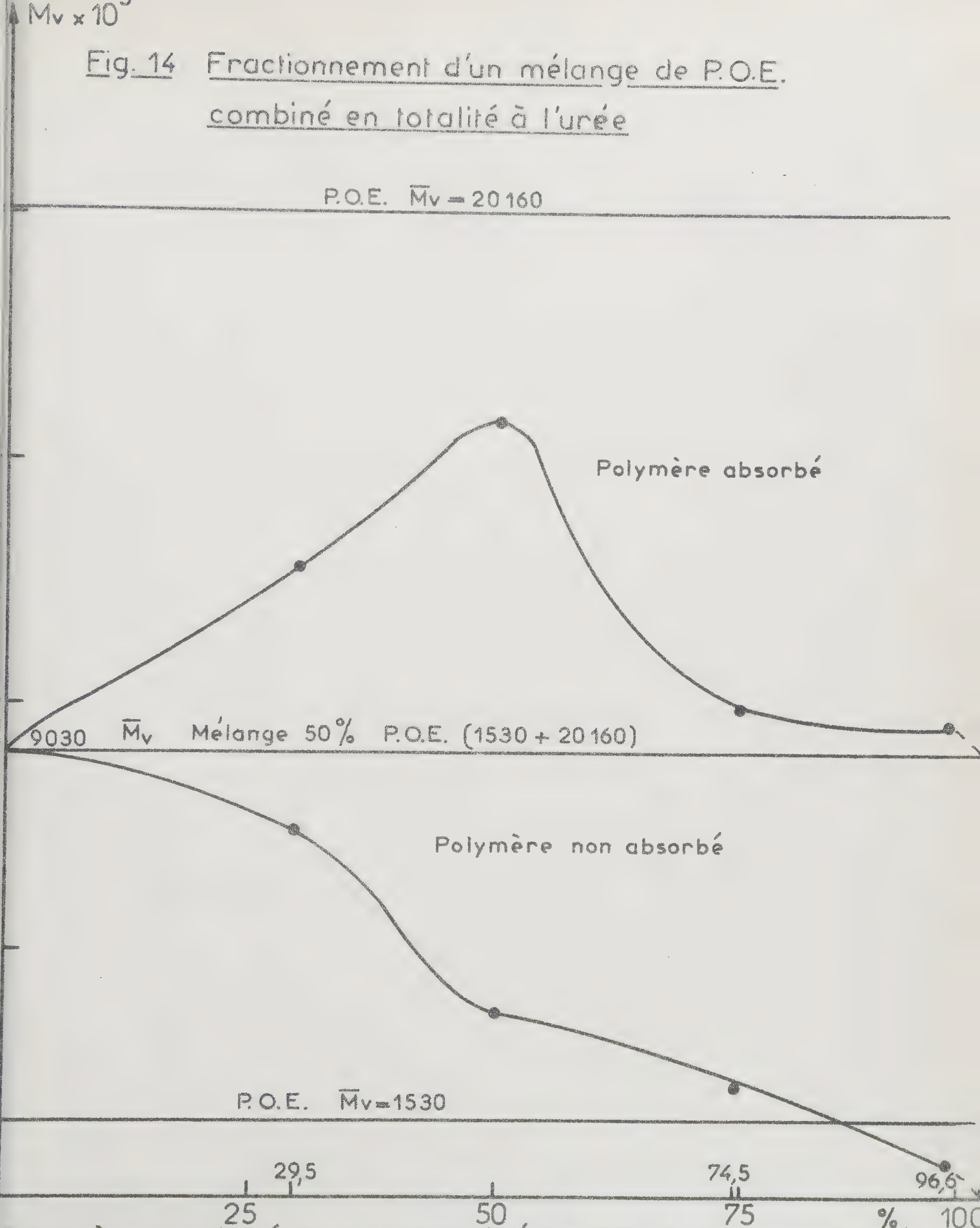
Le Tableau 12 montre que cette moyenne fluctue d'une manière acceptable autour de la valeur déterminée pour le mélange initial.

Le phénomène observé ne peut donc être causé par une dégradation du polymère, puisque la somme des grandeurs moléculaires du mélange étudié reste constante.

La Figure 14 montre l'évolution des masses moléculaires viscosimétriques des diverses fractions des polyoxyéthylènes respectivement en solution et combinées à l'urée. La masse moléculaire moyenne du polymère non combiné décroît régulièrement, celle du polyoxyéthylène absorbé croît et passe par un maximum qui correspond à l'absorption de la moitié du polymère initial. La décroissance de la masse moléculaire au delà du maximum est dûe au passage progressif de tout le polymère dans l'urée, c'est-à-dire des petites molécules restées en solution.

De cette constatation, il résulte que le fractionnement des polyoxyéthylènes par cette méthode devrait s'effectuer en mettant en contact l'urée avec un excès de polymère. La fraction combinée de ce dernier devra s'enrichir, lorsque la saturation de l'urée sera atteinte et que le temps de contact aura été suffisant pour que la réaction d'échange s'effectue, en plus grandes molécules du polymère. Cependant, il faut se rappeler que lors de l'étude de la réaction d'échange l'état stationnaire atteint ne portait que sur 70 % du polymère susceptible d'être échangé. Il y aurait donc lieu d'effectuer des contacts multiples entre la combinaison et le polymère à fractionner pour tendre vers un échange quantitatif.

Fig. 14 Fractionnement d'un mélange de P.O.E. combiné en totalité à l'urée



2) 2e. cas : Fractionnement d'un mélange à poids égaux de deux polyoxyéthylènes, quand la totalité du polymère ne peut pas se combiner

Nous avons procédé de la même manière que précédemment, mais sur un mélange équipondéral de deux polyoxyéthylènes représentant un excès de polymère par rapport à ce que peut absorber l'urée.

Cette expérience a été conduite avec les proportions et caractéristiques suivantes :

- 0,5 g de POE $\overline{M}_{v_1}$ = 1 530 $[\eta_1]$ = 7,0
- 0,5 g de POE $\overline{M}_{v_2}$ = 17 500 $[\eta_2]$ = 37,2
- Masse moléculaire moyenne mesurée du mélange :

$$\overline{M}_{vm} = 7\ 900 \quad [\eta_m] = 21,7$$

- Masse moléculaire moyenne calculée du mélange :

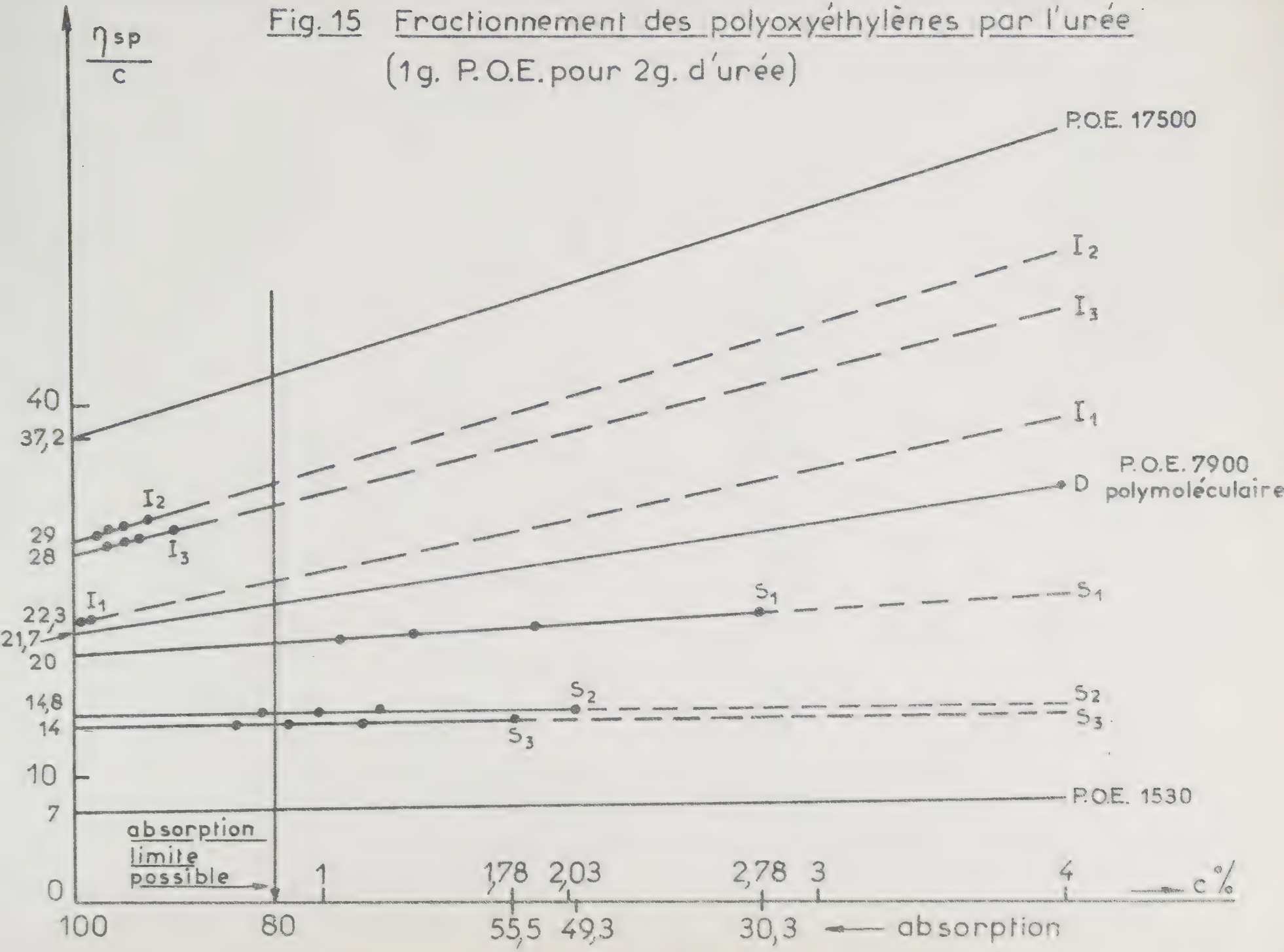
$$\overline{M}_{vm} = 8\ 100 \quad [\eta_m] = 22,1$$

- 2 g d'urée
- 25 cm^3 de benzène

Sur les Tableaux 13 et 14 et la Figure 15 sont portés l'ensemble des résultats de ces mesures.

Fig. 15 Fractionnement des polyoxyéthylènes par l'urée

(1g. P.O.E. pour 2g. d'urée)



Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent %	Polymère non combiné			Polymère combiné		
	Concentration %	$[\eta]$	$\overline{M}_v$	Concentration %	$[\eta]$	$\overline{M}_v$
0	4,01	21,7	7 900	-	-	-
30,3	2,79	20,0	7 015	0,069	22,3	8 800
49,3	2,04	14,8	4 505	0,301	29,0	12 150
55,5	1,79	14,0	4 150	0,408	28,0	11 500

Tableau 13 - Evolution des masses moléculaires moyennes des polyoxyéthylènes an cours de la formation de leurs combinaisons avec l'urée (cas 2:1 g POE/ 2 g urée)

Comme précédemment, on observe (Figure 16) une décroissance de la masse moléculaire viscosimétrique du polymère resté en solution. Cette diminution est moins accentuée que dans le cas précédent puisque l'absorption terminée, il restera encore 20 % du polymère en solution. Corrélativement, la masse moléculaire moyenne du polymère combiné passe à nouveau par un maximum lorqque la moitié du polymère présent est absorbée par l'urée : mais cela représente évidemment plus que la demi saturation de l'urée.

Afin de comparer ces résultats à ceux de l'expérience précédente qui faisait appel à un défaut de polymère, nous avons repris la Figure 16 en lui donnant une abscisse identique à celle de la Figure 14, c'est-à-dire en prenant pour limite à l'absorption la seule quantité de polymère combinable (Figure 17).

CARACTERISTIQUES DU MELANGE

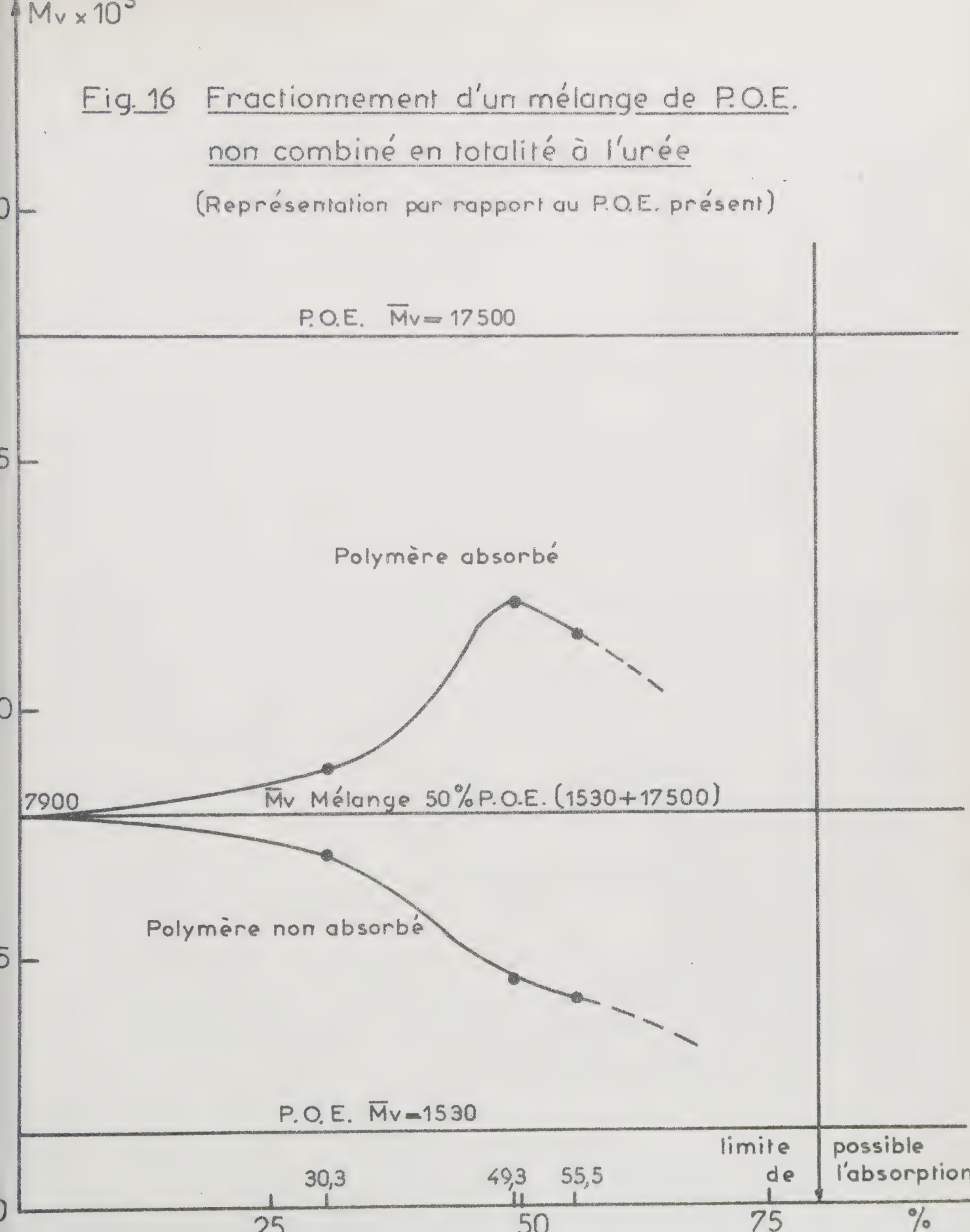
Constituants :	$[\eta_1]$ = 7,00	$\overline{M}_{v_1}$ = 1 530	0,5 g	
	$[\eta_2]$ = 37,20	$\overline{M}_{v_2}$ = 17 500	0,5 g	
Mélange :	$[\eta_m]$ = 21,70	$\overline{M}_{vm}$ = 7 900	trouvé	
	$[\eta_m]$ = 22,10	$\overline{M}_{vm}$ = 8 100	calculé	

Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent %	Polymère non combiné		Polymère combiné		Polymère total	
	$[\eta]$	$\overline{M}_v$	$[\eta]$	$\overline{M}_v$	$[\eta]$	$\overline{M}_v$
0	21,70	7 900	0	0	21,70	7 900
30,3	20,00	7 015	22,30	8 800	20,70	7 400
49,3	14,80	4 505	29,00	12 150	21,80	7 950
55,5	14,00	4 150	28,00	11 500	21,60	7 850

Tableau 14 - Fractionnement d'un mélange à poids égaux de deux polyoxyéthylènes ne se combinant pas en totalité à l'urée

Fig. 16 Fractionnement d'un mélange de P.O.E. non combiné en totalité à l'urée

(Représentation par rapport au P.O.E. présent)



Le Tableau 15 donne les chiffres relatifs à ce changement d'abscisses.

Taux d'absorption en g pour 100 g d'urée	Polymère combiné par rapport au polymère présent	Polymère combiné par rapport au polymère combinable
0	0	0
15,7	30,3	37,8
22,7	49,3	61,6
25,1	55,5	69,3

Tableau 15 - Pourcentage de polyoxyéthylène combiné à l'urée

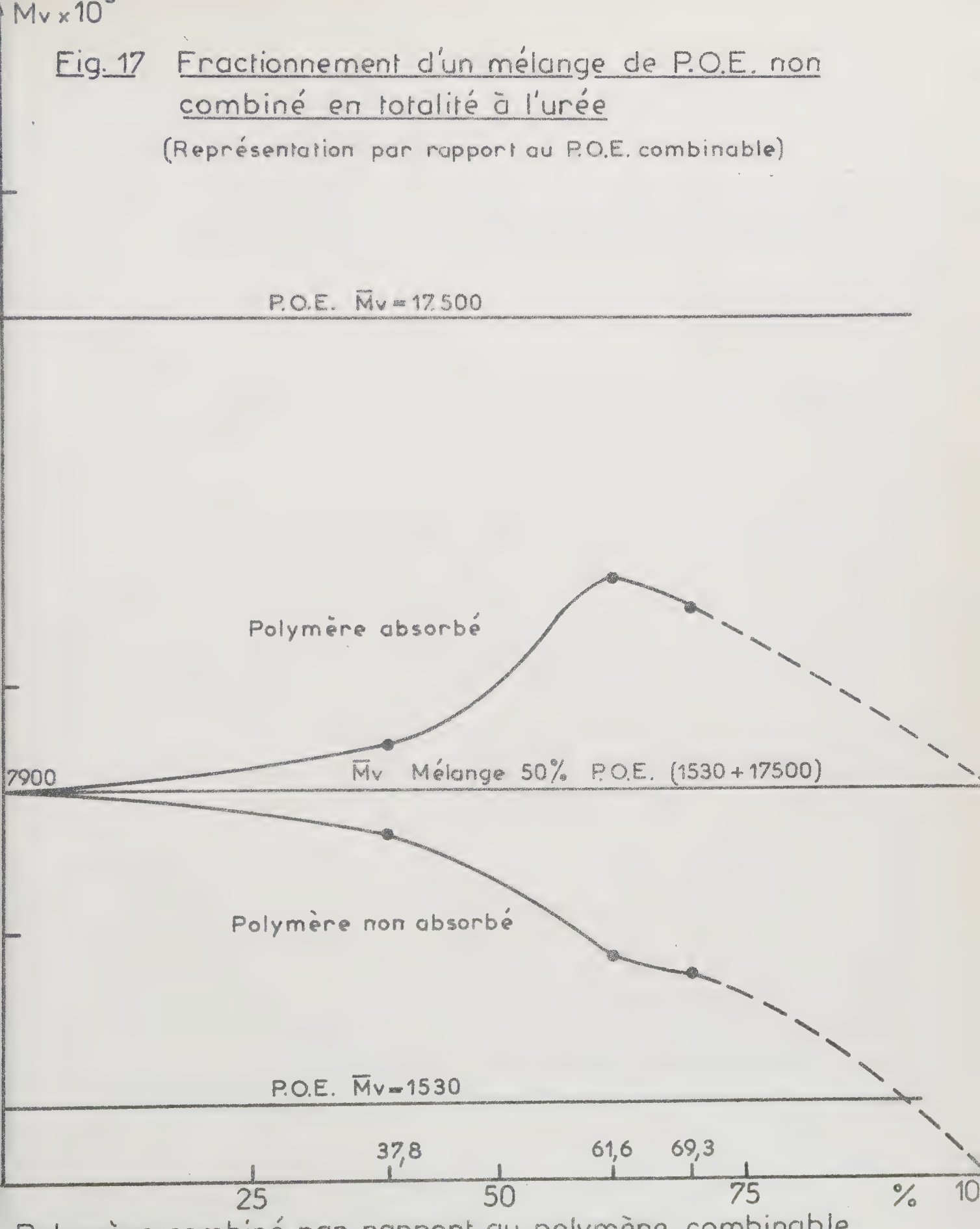
La Figure 17 montre ainsi que le maximum de la masse moléculaire du polymère combiné se trouve déplacé vers les taux d'absorption plus élevés (61,6 %). Mais ce maximum garde cependant une valeur identique : (la masse moléculaire moyenne du mélange polymoléculaire de départ est multipliée par un facteur 1,5 dans les deux cas).

L'excès de polymère ajouté ici (20 %)par rapport à la saturation de l'urée), destiné à mettre à la disposition de l'urée davantage de grandes masses moléculaires, est donc insuffisant.

Mv x 10

Fig. 17 Fractionnement d'un mélange de P.O.E. non combiné en totalité à l'urée

(Représentation par rapport au P.O.E. combinable)



b) Tentative de fractionnement par l'urée d'un polyoxyéthylène de haut poids moléculaire (Polyox)

Nous avons tenté de fractionner par la méthode décrite précédemment un polyoxyéthylène de la firme Union Carbide : le Polyox WSR 5 MS.

Préalablement nous avons déterminé sa masse moléculaire moyenne viscosimétrique en supposant que la loi :

$$[\eta] = 0{,}0485\ M^{0{,}68}$$

valable dans le benzène pour les polyoxyéthylènes de faible masse moléculaire était, également applicable dans son cas.

On trouve : $[\eta] = 675$ $\qquad \overline{M}_v = 1\ 241\ 000$

Nous avons conduit l'absorption sur un mélange de 15 g d'urée et d'une solution de 60 g de polymère dans 8 400 cm^3 de benzène.

Après 750 heures d'agitation nous avons isolé la combinaison, extrait le polymère combiné et nous avons déterminé les viscosités intrinsèques des deux fractions :

- Polymère en solution : $[\eta] = 392$ $\qquad \overline{M}_v = 557\ 000$
- Polymère combiné . . : $[\eta] = 208$ $\qquad \overline{M}_v = 288\ 000$
- Polymère initial . . : $[\eta] = 675$ $\qquad \overline{M}_v = 1\ 241\ 000$

Ce résultat montre que si la masse moléculaire moyenne du polymère en solution a bien diminué, celle du polymère combiné a décru encore davantage. L'effet de fractionnement, s'il a lieu, est dans ce cas probablement perturbé par une dégradation du polymère en solution benzénique. Afin de trancher définitivement

cette question nous avons agité dans les mêmes conditions que précédemment une solution benzénique de polymère, exempte d'urée, pendant 750 heures. On constate en déterminant la viscosité intrinsèque avant et après agitation les résultats suivants :

- Polymère initial en solution benzénique :

$$[\eta] = 675 \qquad \overline{M}_v = 1\ 241\ 000$$

- Polymère agité pendant 750 heures en solution benzénique :

$$[\eta] = 430 \qquad \overline{M}_v = 639\ 000$$

Ces chiffres montrent clairement qu'une dégradation importante du polymère a lieu lorsqu'il est en solution benzénique. Il faut noter cependant que cette dégradation semble encore accentuée en présence d'urée de telle sorte que le polymère absorbé possède une masse moléculaire plus faible que celle du polyoxyéthylène qui subsiste en solution.

Ces résultats conduisent donc à une allure inhabituelle du phénomène d'absorption car à l'effet de fractionnement s'il a lieu, se superpose la dégradation progressive des polymères.

c) Fractionnement par l'urée d'un échantillon de de faible masse moléculaire

A la suite de l'étude précédente, nous avons tenté le fractionnement d'un polyoxyéthylène de masse moléculaire plus faible.

Après avoir vérifié qu'aucune dégradation n'intervenait dans ces cas, nous avons effectué l'absorption d'un échantillon

de caractéristiques viscosimétriques :

$$[\eta] = 25,8 \qquad \overline{M}_v = 10\ 200$$

Nous avons agité une solution de 4 g de ce polymère dans 100 cm^3 de benzène avec 2 g d'urée. Le polymère est donc en large excès (200 %) par rapport à ce que peut absorber l'urée. L'agitation a été poursuivie pendant 8 000 heures afin d'être certain d'avoir atteint la saturation.

Le polyoxyéthylène combiné a été extrait de sa combinaison par dialyse de l'urée à travers une membrane semi-perméable.

Le Tableau 16 rassemble les valeurs relatives aux masses moléculaires des deux fractions respectivement restée en solution et combinée à l'urée.

Durée d'agitation (heures)	Concentration des solutions résiduelles %	Taux d'absorption en g pour 100 g d'urée	Polymère non combiné		Polymère combiné	
			$[\eta]$	$\overline{M}_v$	$[\eta]$	$\overline{M}_v$
0	3,850	0	25,8	10 200	-	-
8 000	3,440	38	19,0	6 485	27,6	11300

Tableau 16 - Fractionnement par l'urée d'un polyoxyéthylène (M_v = 10 200)

On voit que l'effet de fractionnement est très net mais, comme il fallait s'y attendre, moins accusé que si on avait traité un mélange d'échantillons de masses moléculaires très différentes.

La chromatographie sur gel perméable (GPC), qui donne une expression plus concrête et plus fine de l'effet observé, confirme les résultats précédents. Le Tableau 17 met en évidence la séparation d'une espèce chimique donnée en deux autres de masses moléculaires nettement différentes.

Masse moléculaire moyenne en poids		
Polymère initial	Polymère resté en solution	Polymère combiné à l'urée
10 100	7 980	13 150

Tableau 17 - Confirmation de l'effet de fractionnement par l'urée d'un polyoxyéthylène à l'aide de la chromatographie sur gel perméable

C - Fractionnement des polyoxyéthylènes à l'aide de la thiourée

Le phénomène qui vient d'être décrit pour l'urée a été étudié dans des conditions semblables lorsque l'absorbant est la thiourée. Comme dans le cas précédent, nous avons effectué, après différentes durées d'agitation, l'analyse viscosimétrique du polymère respectivement resté en solution et combiné à la thiourée. Afin de confirmer les résultats obtenus par viscosité nous avons étudié nos produits par chromatographie sur gel perméable (GPC).

a) Mise en évidence de l'effet de fractionnement par mesures viscosimétriques

Nous avons montré précédemment que la valeur limite du taux d'absorption des polyoxyéthylènes par la thiourée était de 180 g de polymère pour 100 g de thiourée.

Nous nous sommes placés ici dans des conditions telles que la quantité de polymère présent soit supérieure de 10 % à celle qui serait nécessaire pour saturer la thiourée.

Les caractéristiques du mélange expérimenté sont les suivantes :

- 1 g de POE $\overline{M}_{v_1} = 1\ 530$ $[\eta_1] = 7,0$
- 1 g de POE $\overline{M}_{v_2} = 24\ 600$ $[\eta_2] = 47,0$
- Masse moléculaire moyenne mesurée du mélange :

$\overline{M}_{vm} = 10\ 430$ $[\eta_m] = 26,2$

- Masse moléculaire moyenne calculée du mélange :

$\overline{M}_{vm} = 10\ 330$ $[\eta_m] = 26,0$

- 1 g de thiourée
- 50 cm^3 de benzène, solvant du polymère

Nous avons effectué parallèlement 7 expériences de durée croissante, ce qui amène la concentration de la solution, valant initialement 3,86 % à décroître , respectivement à : 3,49 %, 3,30 %, 2,45 %, 2,40 %, 2,17 %, 1,23 %,et 0,80 %, comme l'indique le Tableau 18.

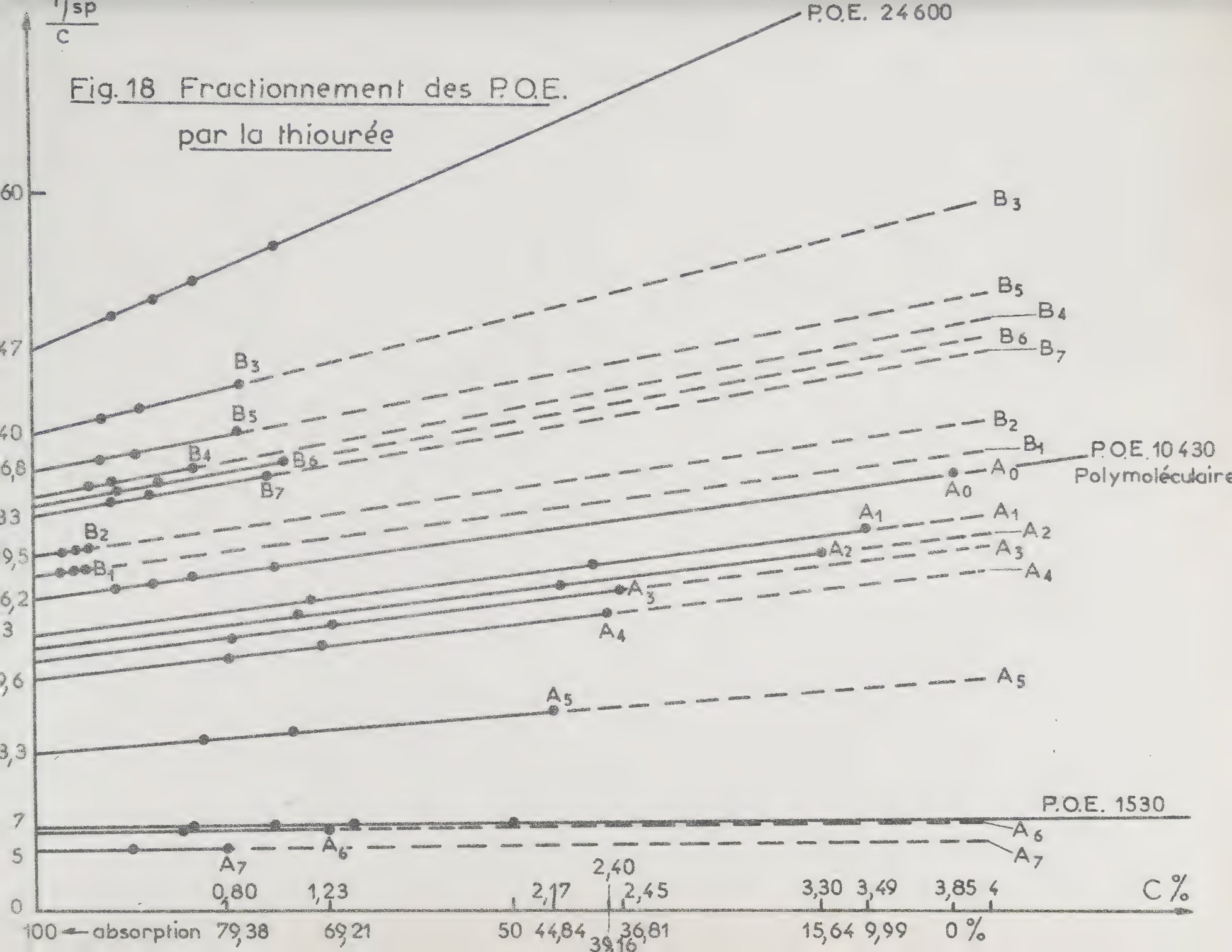
Corrélativement dans chaque cas, le polymère combiné a été extrait de sa combinaison, en solution aqueuse par dialyse de la thiourée à travers une membrane semi-perméable.

Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées par viscosimétrie à l'aide de la loi indiquée précédemment.

Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent %	Polymère non combiné				Polymère combiné			
	Concentration %		$[\eta]$	$\overline{M}_v$	Concentration après extraction		$[\eta]$	$\overline{M}_v$
0	A_o	3,86	26,2	10 430	B_o	-	-	-
9,99	A_1	3,49	23,0	8 615	B_1	0,21	28,0	11 500
15,64	A_2	3,30	22,0	8 070	B_2	0,22	29,5	12 420
36,81	A_3	2,45	21,0	7 535	B_3	0,85	40,0	19 400
39,16	A_4	2,40	19,6	6 810	B_4	0,70	34,8	15 840
44,84	A_5	2,17	13,3	3 850	B_5	0,84	36,8	17 200
69,21	A_6	1,23	6,7	1 400	B_6	1,02	33,8	15 270
79,38	A_7	0,80	5,0	910	B_7	0,97	33,0	14 650

Tableau 18 - Evolution des masses moléculaires moyennes des poly oxyéthylènes au cOurs de la formation de leurs combinaisons avec la thiourée

Sur la Figure 18, nous avons porté l'ensemble des résultats viscosimétriques relatifs au polymère respectivement en solution et combiné à la thiourée.


ηsp/C
P.O.E. 24600
Fig. 18 Fractionnement des P.O.E.
par la thiourée
60
47
40
6,8
33
9,5
6,2
3
9,6
3,3
7
5
0
B3
B5
B4
B6
B7
B2
B1
A0
A1
A2
A3
A4
A5
A6
A7
P.O.E. 10430
Polymoléculaire
P.O.E. 1530
0,80
1,23
2,17
2,40
2,45
3,30
3,49
3,85
4
C %
100 ← absorption
79,38
69,21
50
44,84
39,16
36,81
15,64
9,99
0 %

Comme pour le cas de l'urée, on constate une décroissance de la masse moléculaire moyenne du polymère dissous; en outre, la viscosité intrinsèque du polymère combiné est toujours supérieure à celle de l'échantillon initial.

Afin de vérifier qu'il ne s'agit pas d'un phénomène parasite (dégradation, association, ...) nous avons calculé comme précédemment la viscosité intrinsèque $[\eta_m]$ de l'ensemble du polymère combiné et resté en solution à chaque stade de la réaction. Le Tableau 19 montre que cette valeur oscille d'une manière acceptable autour de celle de la viscosité intrinsèque du mélange initial. Cette observation exclut en particulier, comme dans le cas des combinaisons de l'urée, une éventuelle dégradation du polymère puisque les grandeurs moléculaires ne sont pas altérées.

Sur la Figure 19 nous avons porté l'évolution des masses moléculaires viscosimétriques du polymère respectivement resté en solution et combiné à l'urée.

On constate que la masse moléculaire moyenne du polyoxyéthylène resté en solution diminue mais que cette décroissance n'est pas régulière comme dans le cas de l'urée.

Dans une première étape, l'absorption du polymère est rapide et s'accompagne d'une faible diminution de la masse moléculaire de la fraction restée en solution. Dans une seconde étape, par contre, l'absorption se ralentit, alors que la masse moléculaire du polymère resté en solution décroît rapidement.

Corrélativement, la répartition en fonction de la masse moléculaire du polymère intégré à la thiourée, présente deux maximums, au lieu d'un seul dans le cas de l'urée.

CARACTÉRISTIQUES DU MÉLANGE

Constituants :	$[\eta_1]$ = 7,00	$\bar{M}_{v_1}$ = 1 530	1 g	
	$[\eta_2]$ = 47,00	$\bar{M}_{v_2}$ = 24 600	1 g	
Mélange :	$[\eta_m]$ = 28,20	$\bar{M}_{vm}$ = 10 430	trouvé	
	$[\eta_m]$ = 26,00	$\bar{M}_{vm}$ = 13 330	calculé	

Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent	Polymère non combiné		Polymère combiné		Polymère total	
	$[\eta]$	$\bar{M}v$	$[\eta]$	$\bar{M}_v$	$[\eta]$	$\bar{M}_v$
0	28,2	10 430	-	-	28,20	10 430
9,89	23,0	8 615	28,00	11 500	23,50	8 900
15,54	22,0	8 070	29,50	12 420	23,20	8 725
36,81	21,0	7 535	40,00	19 440	27,80	11 450
39,16	19,6	6 810	34,80	15 840	25,50	10 030
44,84	13,3	3 850	36,80	17 200	23,90	9 120
69,21	6,7	1 400	33,80	15 270	25,50	10 030
79,38	5,0	910	33,00	14 650	27,10	10 950

Tableau 19 - Fractionnement d'un mélange à poids égaux de deux polyoxyéthylènes se combinant à la trioxane

P.O.E. $\bar{M}v = 24640$

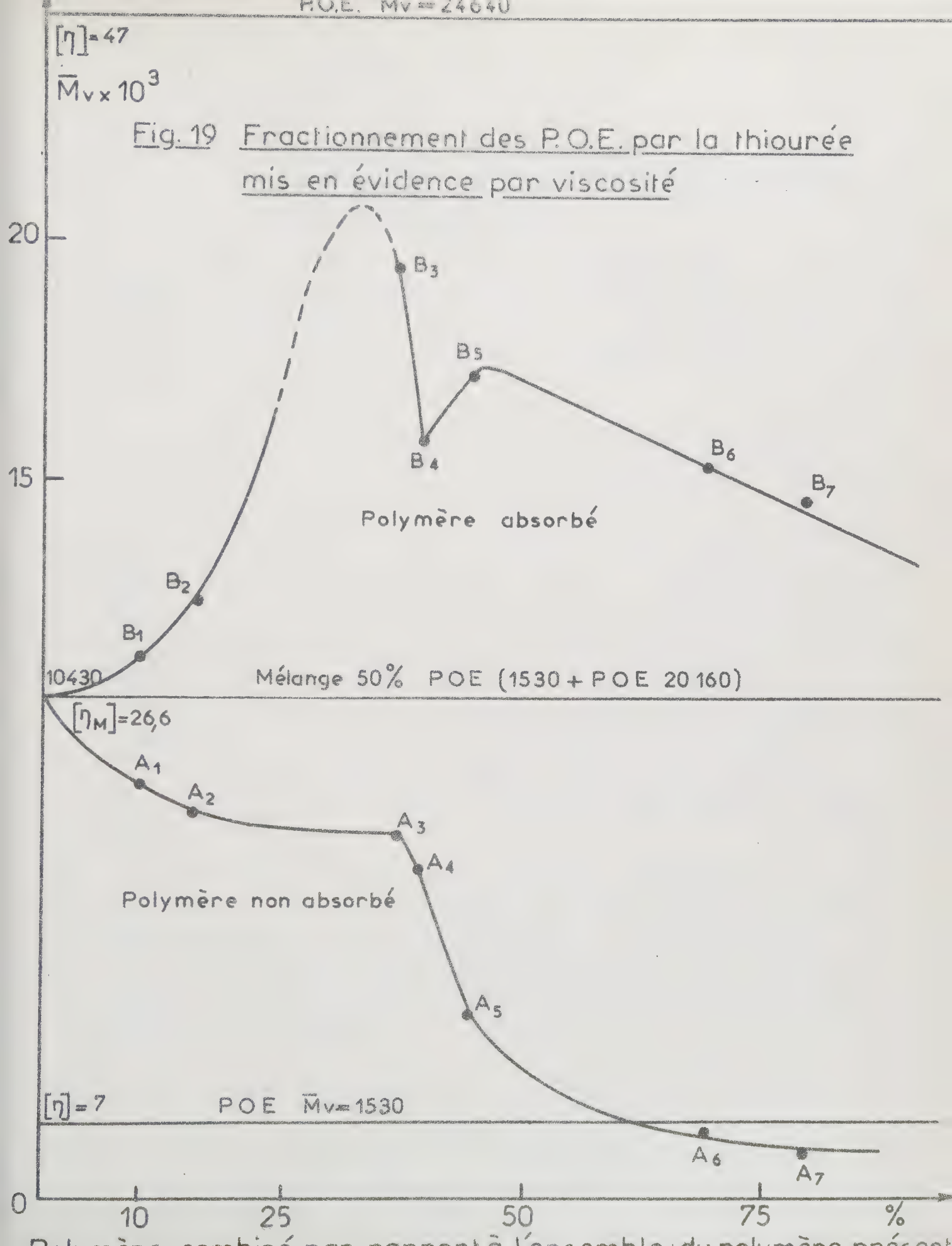


Fig. 19 Fractionnement des P.O.E. par la thiourée mis en évidence par viscosité

Polymère combiné par comparé à l'ensemble du polymère précipité

b) Confirmation de l'effet de fractionnement des polyoxyéthylènes par la thiourée à l'aide de la chromatographie sur gel perméable

Afin de vérifier l'effet précédemment décrit, nous avons analysé par chromatographie sur gel perméable (GPC), les polyoxyéthylènes initiaux, leur mélange à poids égaux et les fractions de polymère respectivement restées en solution et combinées à la thiourée.

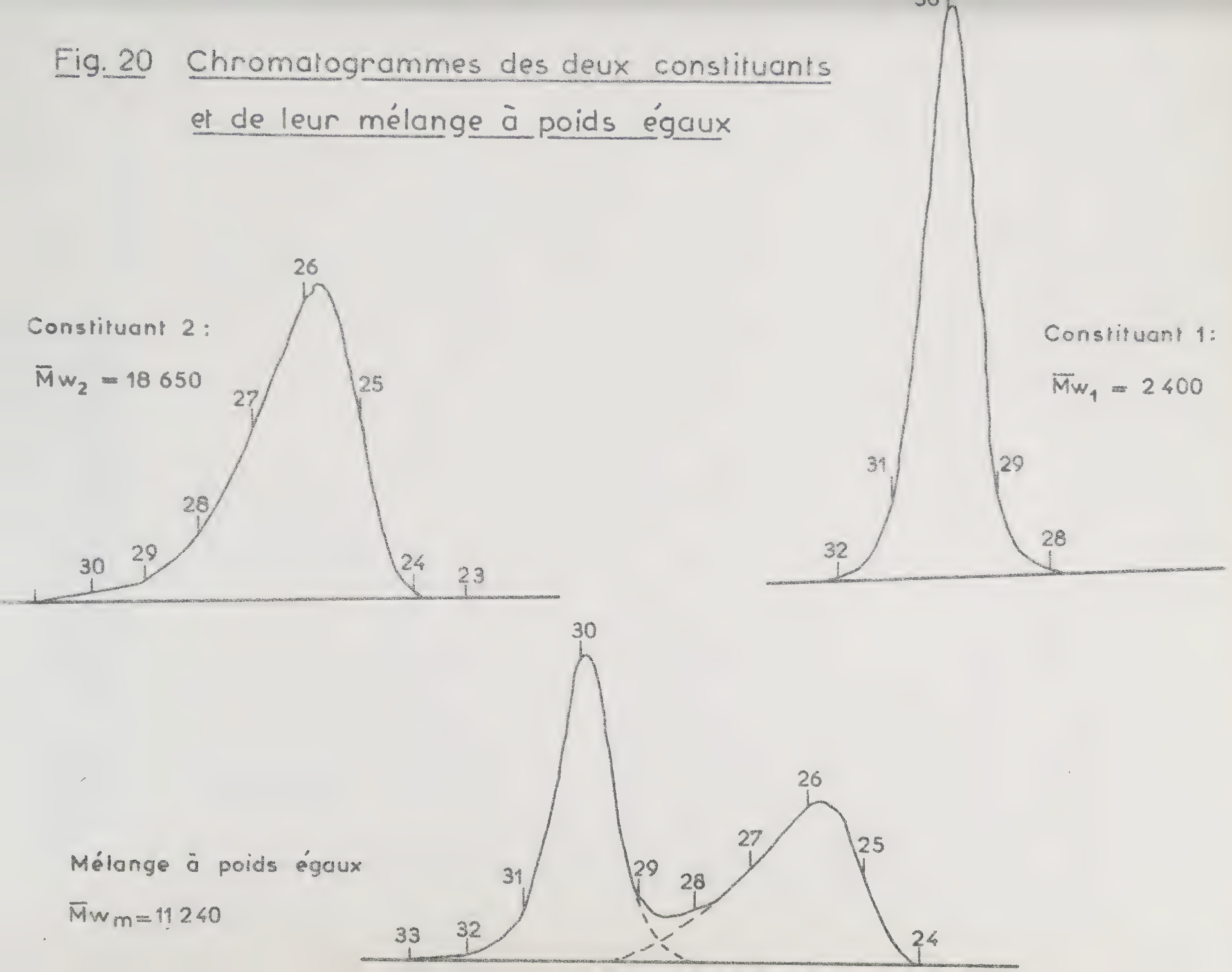
Nous rappellerons ici très succintement les principales caractéristiques du chromatographe utilisé (type Waters) dont la description a été donnée par ailleurs [8,55,66].

Cet appareil permet le passage d'échantillons de polymères dissous dans un solvant approprié sur un support chromatographique perméable. Ce dernier possède 4 colonnes de mesure reliées en série et constituées par un gel de polystyrène réticulé de porosité appropriée à la dimension des macromolécules à expérimenter. Le polymère traité est élué par grandeurs de molécules décroissantes. La courbe de répartition du polymère, enregistrée sur l'appareil, est représentée par la fonction $v = f(n)$ où v représente le volume d'élution donc la grandeur des molécules, et n l'indice de réfraction donc aussi le poids de polymère élué.

L'analyse préalable de fractions monodisperses, d'un même polymère, de masses moléculaires connues fournit l'étalonnage des courbes. Le solvant utilisé est le tétrahydrofuranne, et la température est celle du laboratoire.

Sur la Figure 20, nous avons représenté, les chromatogrammes des deux constituants séparés ainsi que celui de leur mélange à poids égaux.

Fig. 20 Chromatogrammes des deux constituants et de leur mélange à poids égaux



L'appareil étant étalonné pour les polyoxyéthylènes[55,56] on peut calculer la masse moléculaire moyenne en poids de chacun des échantillons.

Le calcul effectué sur les trois chromatogrammes précédents conduit aux résultats suivants :

- constituants 1 : $\overline{M}_{v1}$ = 2 400
- constituants 2 : $\overline{M}_{v2}$ = 18 650
- mélange à poids égaux .. : $\overline{M}_{vm}$ = 11 250

Sur la série de Figures 21 sont représentés les chromatogrammes des fractions de polyoxyéthylènes respectivement restées en solution et combinées à la thiourée au cours de l'ensemble de la réaction. Comme précédemment, on peut en déduire la masse moléculaire moyenne en poids de chaque fraction, reportée sur le Tableau 20.

Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent %	Masse moléculaire moyenne en poids	
	Polymère non combiné	Polymère combiné
0	11 240	-
9,99	10 300	13 900
15,64	9 150	16 350
36,81	8 500	18 300
39,16	8 400	13 650
44,84	6 100	15 300
69,21	2 500	14 000
79,38	2 300	13 000

Tableau 20 - Evolution des masses moléculaires moyennes en poids des polyoxyéthylènes au cours de la formation de leurs combinaisons avec la thiourée mise en évidence par chromatographie en phase liquide

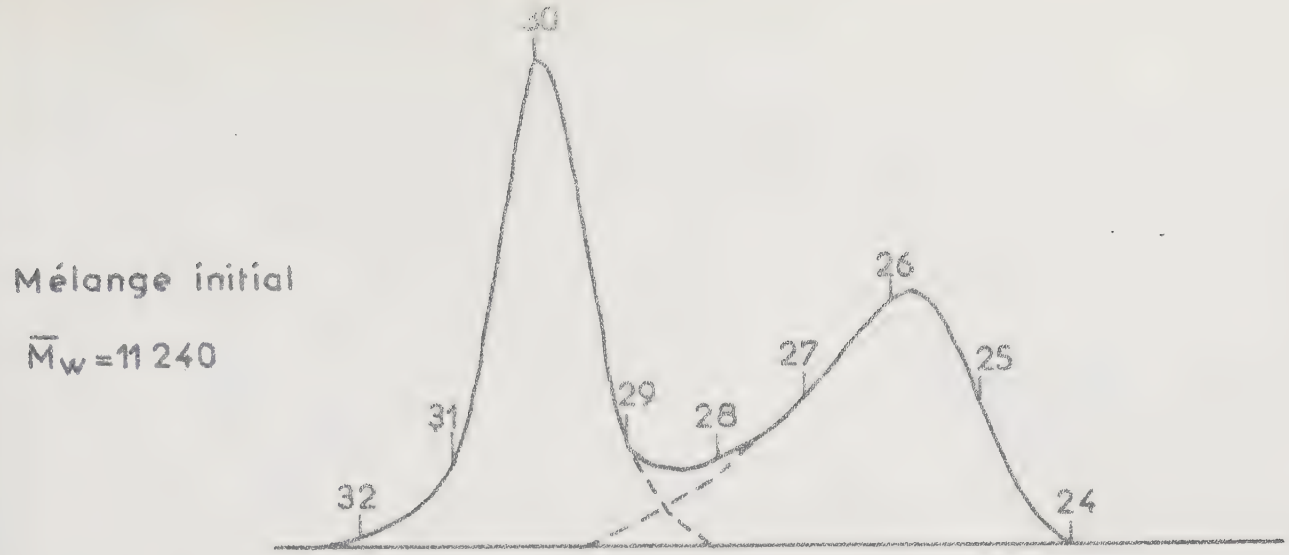
FIG. 21

CHROMATOGRAMMES DES FRACTIONS

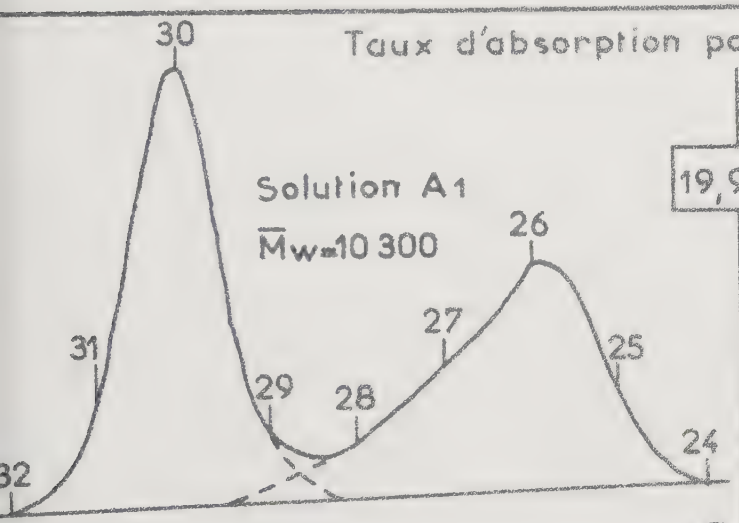
DE POLYOXYETHYLENE RESTEES

EN SOLUTION ET COMBINEES

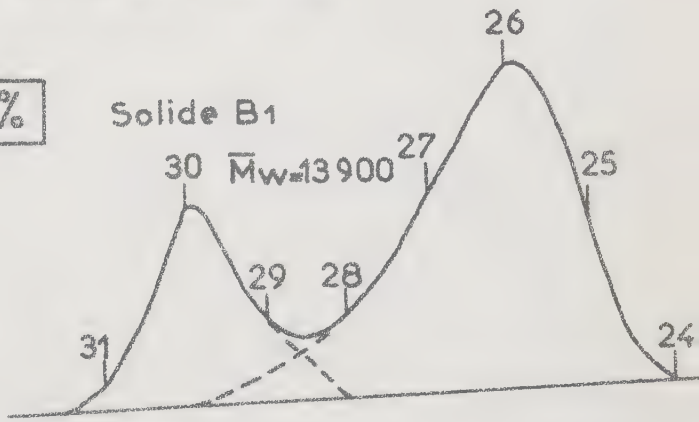
A LA THIOUREE



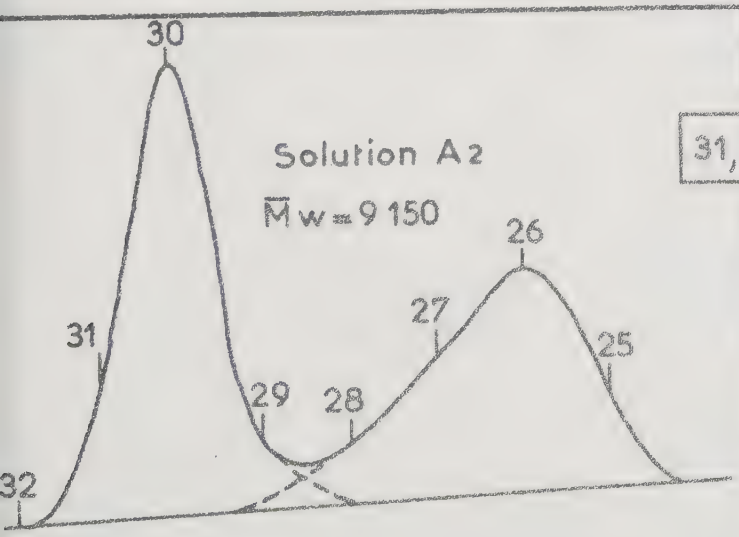
Taux d'absorption pour 100 g. de thiourée



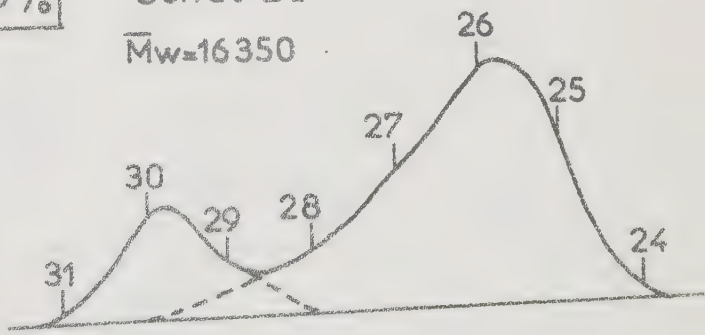
19,99 %



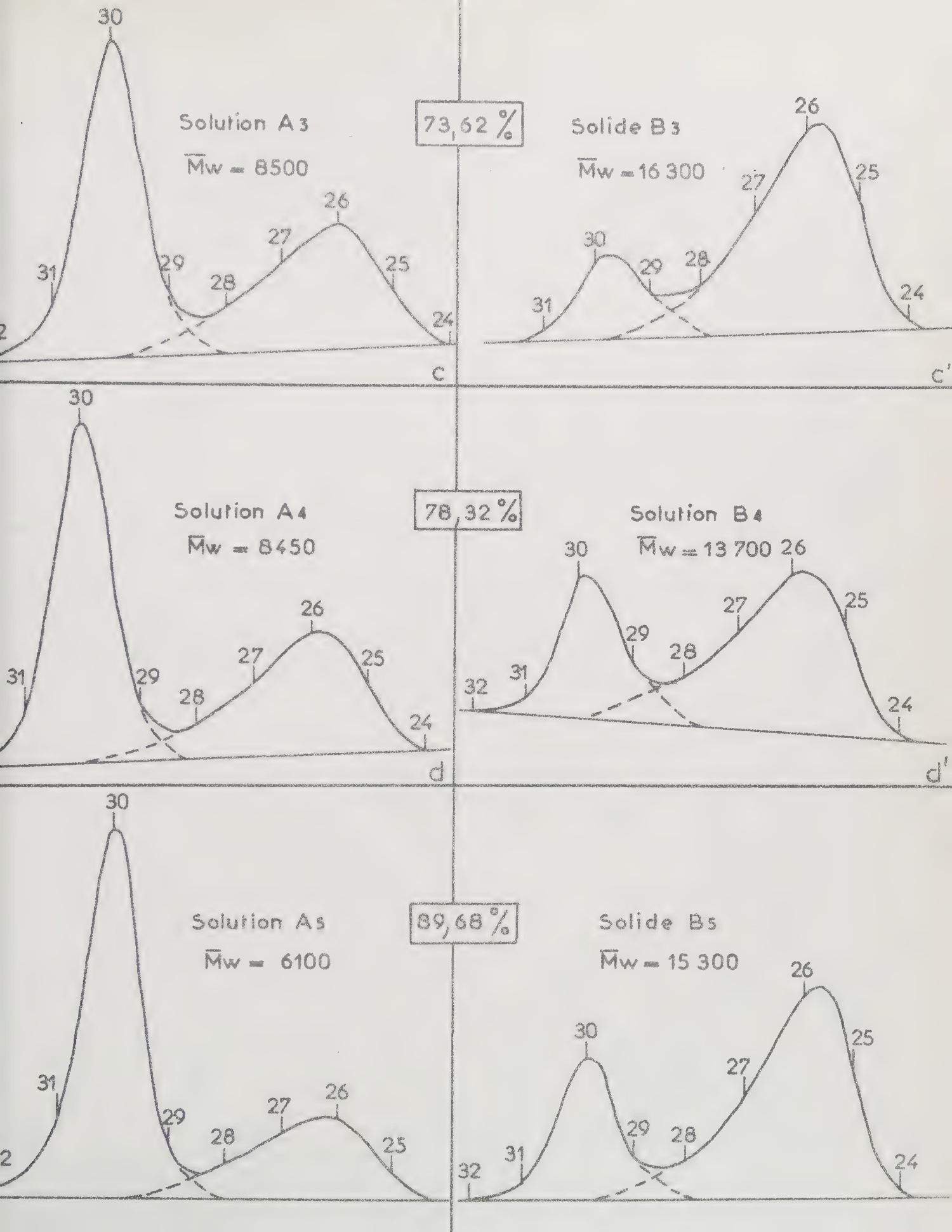
a

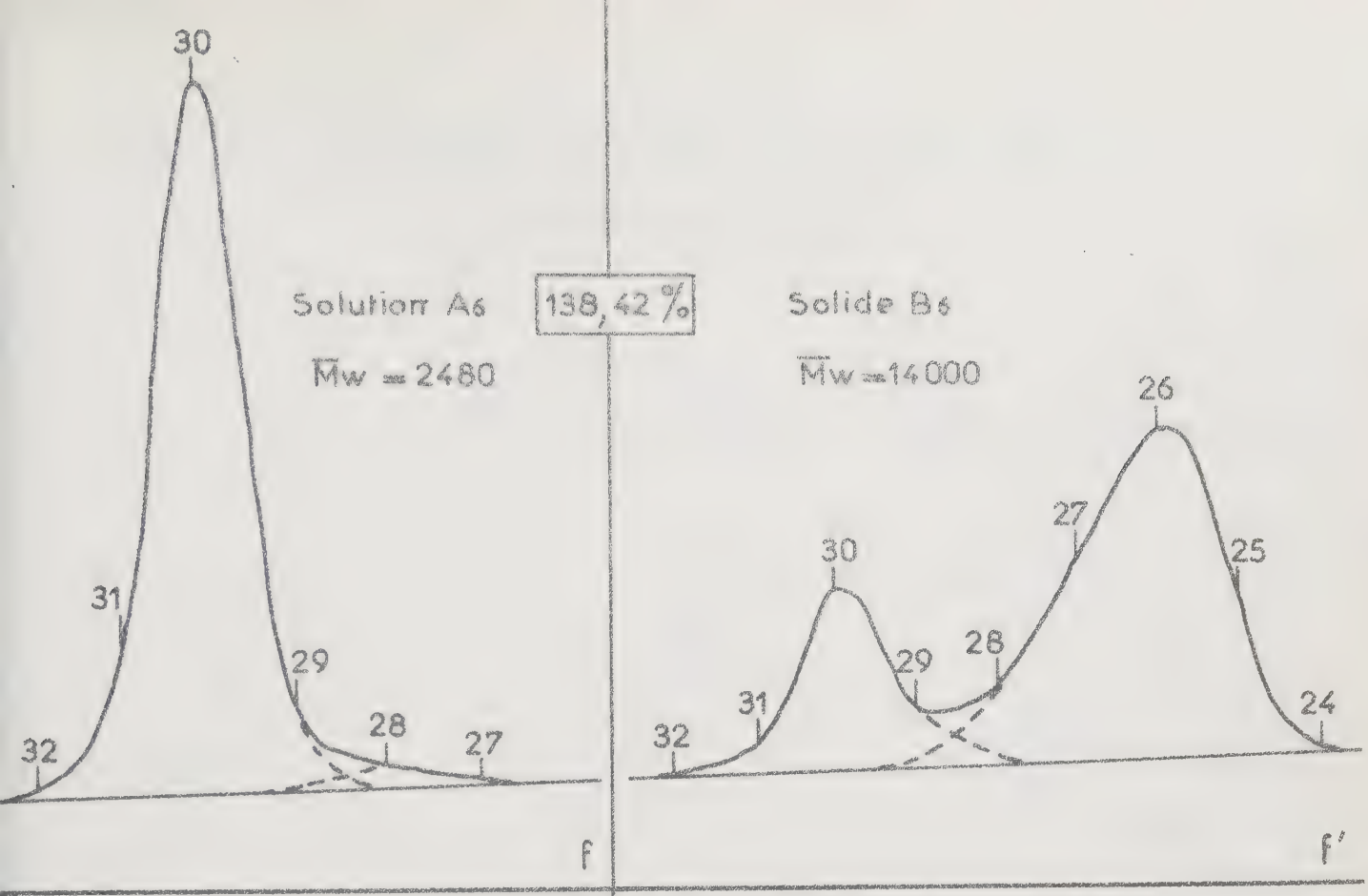


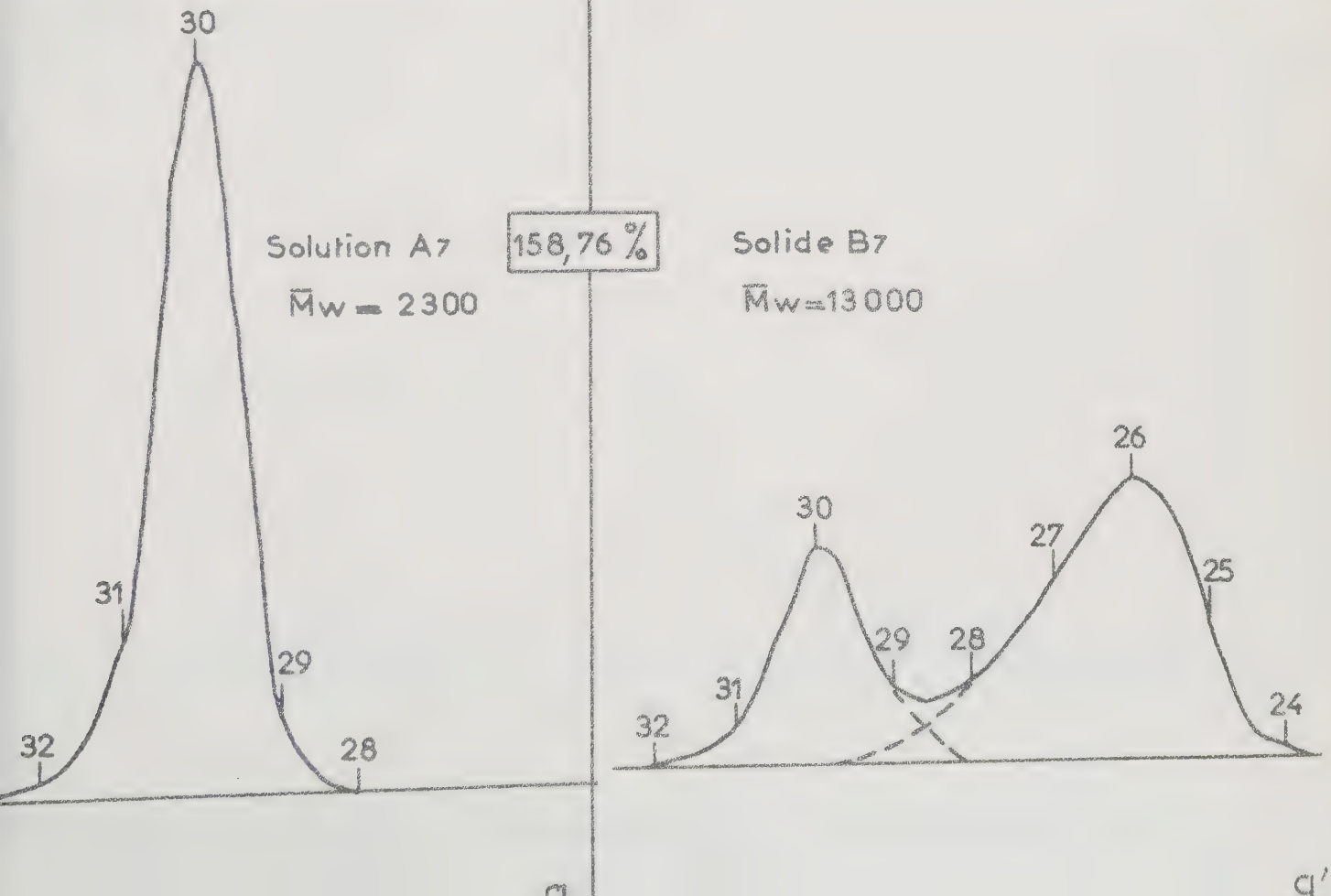
31,28 %



b


Solution A3
$\overline{M}w = 8500$
73,62 %
Solide B3
$\overline{M}w = 16\,300$
Solution A4
$\overline{M}w = 8450$
78,32 %
Solution B4
$\overline{M}w = 13\,700$
Solution A5
$\overline{M}w = 6100$
89,68 %
Solide B5
$\overline{M}w = 15\,300$
c
c'
d
d'


Solution A6
138,42 %
Solide B6
Mw = 2480
Mw = 14000
30
31
29
28
27
32
26
27
30
25
29
28
31
24
32
f
f'


Solution A7
158,76 %
Solide B7
Mw = 2300
Mw = 13000
30
31
29
28
32
26
30
27
25
29
28
31
24
32
g
g'

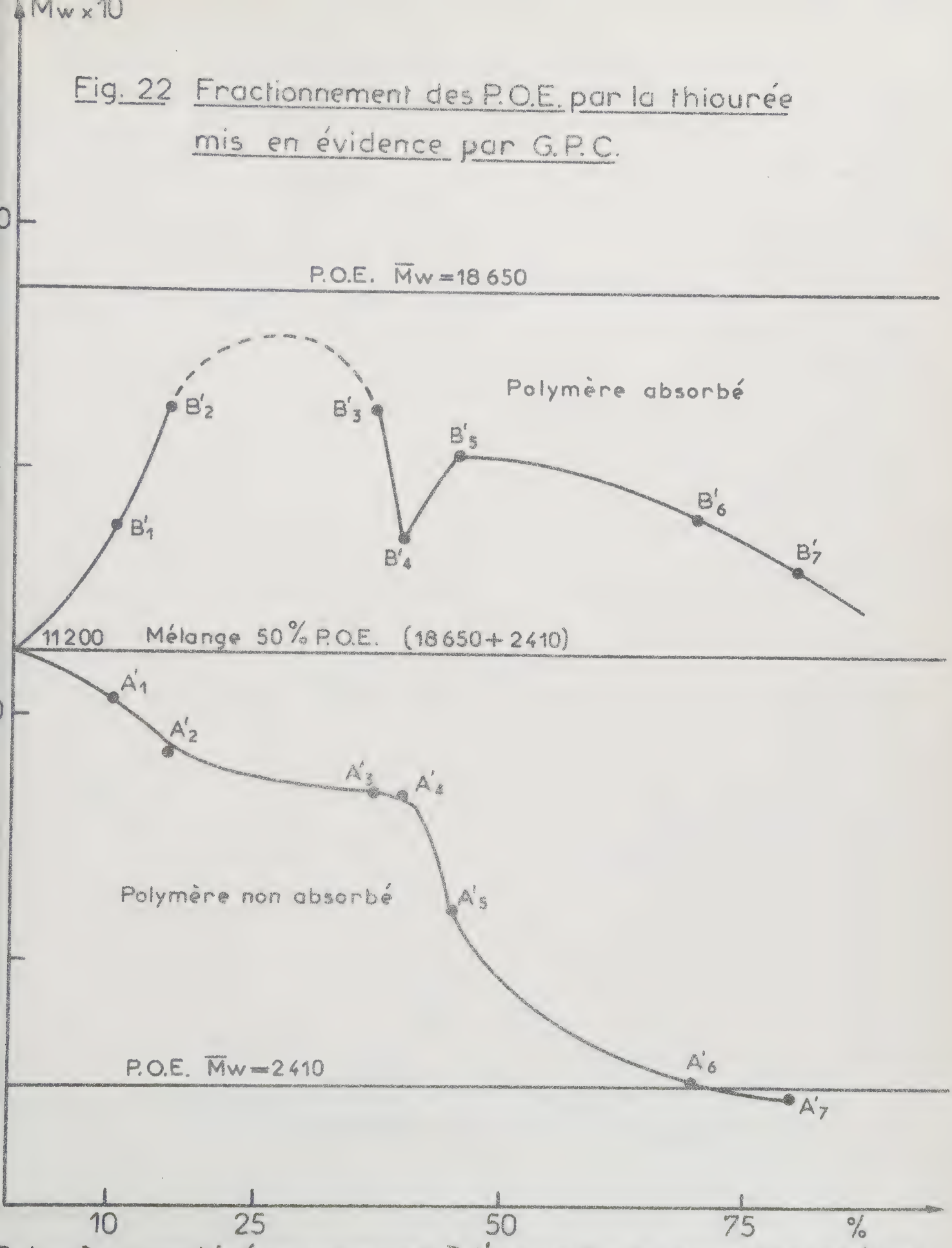
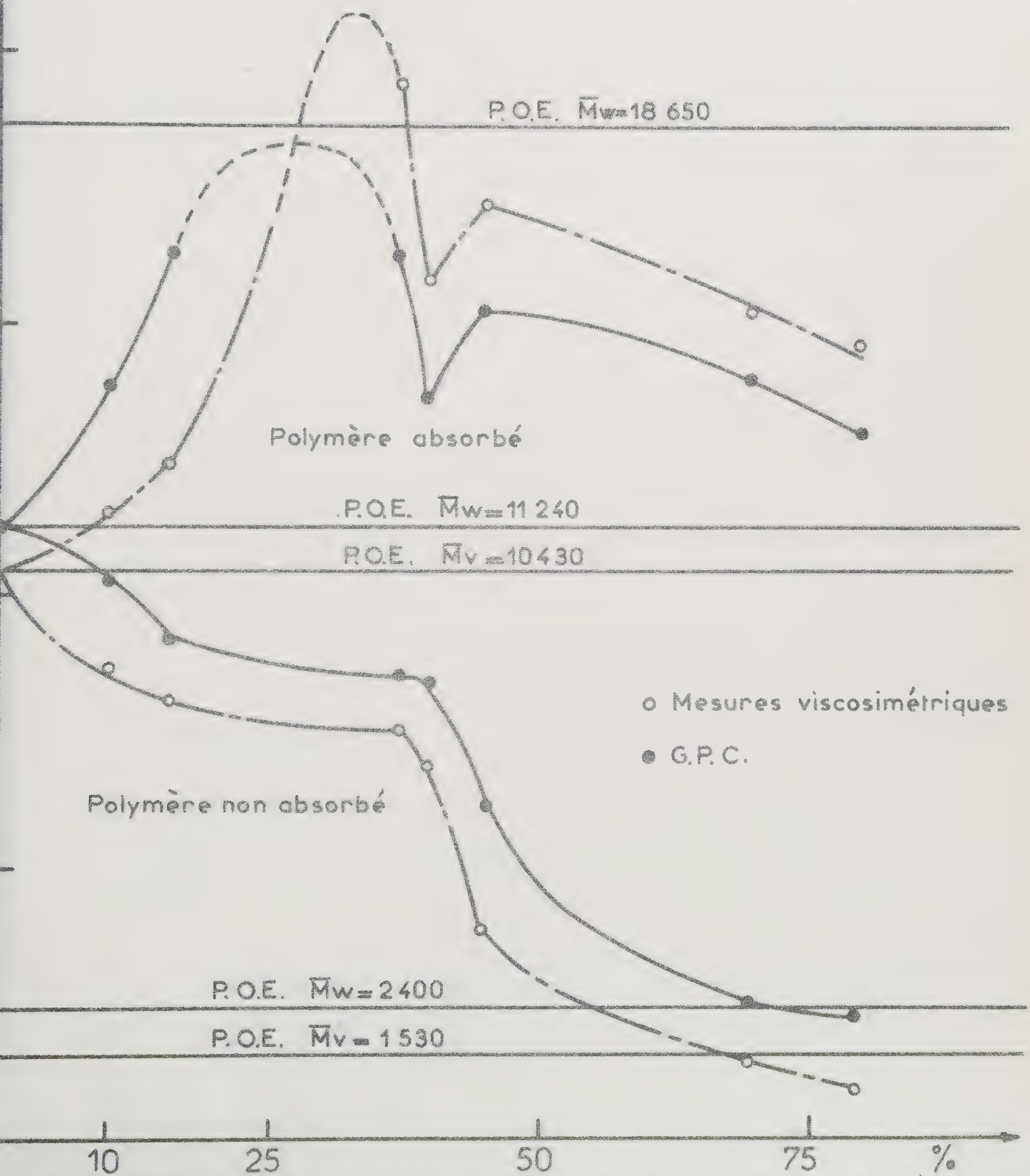


Fig. 22 Fractionnement des P.O.E. par la thiourée mis en évidence par G.P.C.

Polymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent

Fig. 23 Fractionnement des P.O.E. par la thiourée

Comparaison des résultats de viscosité et de G.P.C.



olymère combiné par rapport à l'ensemble du polymère présent

De plus, en suivant l'évolution du mélange des deux constituants lors de son absorption progressive par la thiourée, on constate que la masse moléculaire en poids du polymère resté en solution décroît régulièrement (Figure 21a et 21g). L'efficacité du procédé ressort du fait que la solution résiduelle ne contient plus que le constituant de plus bas poids moléculaire, et cela dans son intégralité, lorsque l'absorption du mélange par la thiourée est suffisamment avancée.

Sur la Figure 22, nous avons porté en fonction du taux d'absorption, la masse moléculaire moyenne en poids obtenue par chromatographie sur gel perméable des diverses fractions.

En accord avec les conclusions tirées des mesures viscosimétriques, la répartition en fonction de la masse moléculaire en poids du polymère combiné en fonction du taux d'absorption passe bien par deux maximums.

Afin de mieux comparer les résultats, nous avons représenté sur le même graphique les courbes fournies par ces deux méthodes (Figure 23).

IV - CONCLUSIONS

L'étude des propriétés des combinaisons d'addition des polyoxyéthylènes et de l'urée ou de la thiourée nous a permis d'établir un certain nombre de résultats que nous passerons rapidement en revue :

a) Les interactions entre les constituants dans leur combinaisons sont faibles, mais les températures de fusion des composés d'addition de l'urée sont cependant

toujours supérieures à celles des produits en présence.

b) Ces combinaisons sont dissociées en solution , soit par un solvant commun aux deux constituants, soit par un solvant propre à l'un seul d'entre eux.

c) Les polyoxyéthylènes de masse moléculaire élevée, absorbés lentement par l'urée, sont à l'équilibre plus énergiquement retenus que les polymères de masse moléculaire plus faible. L'état final observé ne correspond pas à un véritable équilibre mais plutôt à un état stationnaire.

d) L'absorption par l'urée et la thiourée des polyoxyéthylènes en solution benzénique s'accompagne d'un effet de fractionnement.

Les solutions benzéniques contiennent des masses moléculaires de plus en plus faibles au fur et à mesure que la réaction se poursuit. Les masses moléculaires des produits combinés augmentent corrélativement, en passant par un maximum dans le cas de l'urée, et par deux maximums dans celui de la thiourée.

L'effet observé est particulièrement net lorsque le produit initial est constitué par un mélange à poids égaux de deux échantillons de masses moléculaires notablement différentes.

* * *
* * * *

C H A P I T R E III

" ABSORPTION PAR L'UREE ET LA THIOUREE DE PRODUITS NOUVEAUX ET DE COPOLYMERES SEQUENCES - APPLICATION A L'ANALYSE IMMEDIATE"

INTRODUCTION

Le problème qui se pose maintenant est d'élargir le champ de nos investigations, en expérimentant des homopolymères différents des polyoxyéthylènes et d'autre part des dérivés de ceux-ci. Ces derniers sont des polyoxyéthylènes dont l'une au moins des deux fonctions alcool aux extrémités des chaînes a été modifiée, soit par son engagement dans un groupe fonctionnel plus ou moins volumineux, soit par sa liaison avec une chaîne macromoléculaire de nature différente. Dans ce dernier cas, il s'agit donc de copolymères séquencés.

Les renseignements fournis par ces expériences, joints à d'autres déjà signalés, permettent de discuter les mécanismes possibles de formation des combinaisons d'addition de l'urée en marquant notre préférence pour l'un d'eux.

Par ailleurs, des différences notables dans le comportement vis-à-vis de l'urée, des produits expérimentés, permettent d'effectuer des séparations difficilement réalisables par d'autres moyens.

Pour les raisons que nous venons d'exposer, les divers essais d'absorption ont porté sur les composés macromoléculaires suivants :

A - Polymères divers

Ces essais ont porté sur les produits suivants :

- Poly-L-glutamate de benzyle (PLGB)
- Polyoxypropylène (POP)

- Polystyrène (PS)
- Polyéthylène (PE)
- Polyoxyméthylène (POM)
- Polytétrahydrofuranne (PTHF)
- Polybutadiène
- Chlorure de polyvinyle (PVC)
- Bromure de polyvinyle
- Polyméthacrylate de méthyle (PMM)
- Polypentaméthylène-mercure

B - Polyoxyéthylènes encombrés à leurs extrémités par des groupements de plus en plus volumineux

Ce type de polymère répond à la formule générale :

$$\boxed{X} - O-(CH_2-CH_2-O)_{n-1} - CH_2-CH_2-O - \boxed{X}$$

Le radical X représentera les groupes ci-dessous :

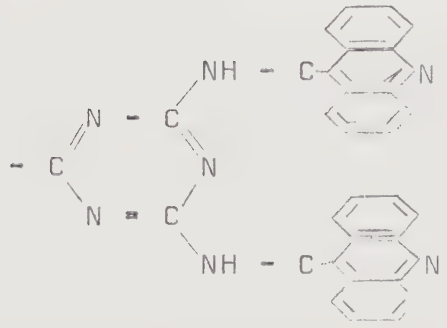
a) radical "Benzoyle"

$$- \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_6H_5$$

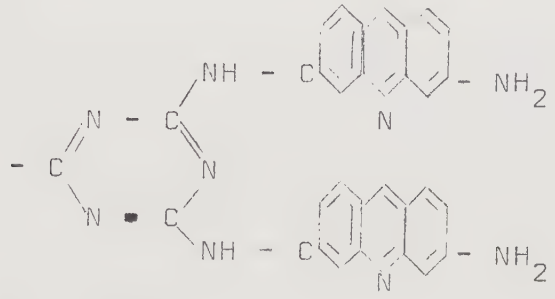
b) radical "Trityle"

$$- C \begin{cases} C_6H_5 \\ - C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

c) radical dérivé de l'amino-9-acridine



d) radical dérivé de la proflavine



C - Copolymères séquencés renfermant au moins une séquence polyoxyéthylène

Représentons par A les séquences polyoxyéthylène et par B les séquences étrangères.

Nous avons expérimenté les copolymères séquencés suivants :

- type A-B B = polystyrène
- type A-B-A B = polyoxypropylène polystyrène
- type B-A-B B = poly-L-glutamate de benzyle

I - POLYMERES DIVERS

Dans la majorité des cas, nous avons agité une solution benzénique de polymère avec de l'urée (ou de la thiourée) pulvérisée.

Certains composés, étant insolubles dans les solvants classiques, nous avons tenté de provoquer leur addition à l'urée ou à la thiourée par un broyage intime des constituants. D'autres, comme le chlorure de polyvinyle, dont le nombre de solvants est limité, ont été mélangés à l'urée et à la thiourée en solution homogène.

Le Tableau 21 rend compte des résultats de ces essais. Nous avons constaté que le poly-L-glutamate de benzyle se combine à la thiourée dans des proportions comparables à celles observées pour le polyoxyéthylène. Par contre, la combinaison ne se forme pas avec l'urée.

A part cette exception, on constate que quelle que soit la méthode utilisée, aucun autre produit d'addition ne se forme avec l'urée , ni avec la thiourée.

Il peut apparaître surprenant que le polyoxyméthylène: $HO-(CH_2-O)_{n-1} - CH_2OH$ ou le polytétrahydrofuranne : $HO-\left[(CH_2)_4 - O\right]_{n-1}(CH_2)_4 - OH$ ne se combinent ni à l'urée, ni à la thiourée. Plus inattendu encore, est le résultat négatif observé avec le polyoxypropylène : $HO-(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O)_{n-1}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$ qui ne diffère du polyoxyéthylène que par un groupement méthyle réparti régulièrement le long de la chaîne.

Combinaisons de l'urée

Polymères expérimentés	Méthode utilisée	Solvant	Résultat de l'absorption
Polystyrène	Urée solide + solution de polymère	Benzène	Néant
Polyoxypropylène	"	"	"
Poly-L-glutamate de benzyle	"	Dichloro-1,2 éthane	"
Polybutadiène	"	Benzène	"
Polytétrahydrofuranne	"	"	"
Bromure de polyvinyle	"	Cyclohexanone	"
Polyéthylène	"	Décaline à 80°C	"
Polypentaméthylène-mercure	"	Benzène	"
Polystyrène	Voie homogène	Tétrahydrofuranne	Néant
Polyméthacrylate de méthyle	"	"	"
Chlorure de polyvinyle	"	"	"
Polyoxyméthylène	Broyage	-	Néant
Chlorure de polyvinyle	"	-	"
Polystyrène	"	-	"

Combinaisons de la thiourée

Poly-L-glutamate de benzyle	Thiourée solide + solution de poly-	Benzène	160 g comb. pour 100 g de thiourée
Polystyrène	"	"	Néant
Polybutadiène	"	"	"
Polyoxypropylène	"	"	"
Polyéthylène	"	Cyclohexanone	"
Bromure de polyvinyle	"	Décaline à 80°C	"

Tableau 21 - Tentative d'absorption de divers polymères par l'urée et la thiourée

Nous nous sommes demandé, si en introduisant dans le milieu réactionnel des traces de vapeur d'eau, on ne déclancherait pas l'absorption. En effet, H. G. McADIE [47,48] a montré que la combinaison entre l'urée et l'octane normal n'était effective qu'en présence de traces d'eau. Ce même phénomène a été observé par G. RICAUD [38] pour la polyvinylpyrrolidone. Bien sec, en solution dans un mélange de chloroforme et d'acétone, ce polymère ne se combine pas à la thiourée. Par contre, en présence de faibles traces d'eau, l'addition a lieu très rapidement.

Nous avons introduit dans le milieu réactionnel polyoxy propylène - benzène - thiourée des traces de vapeur d'eau dans les proportions suivantes : 0, 1 %, 0,10 %, 0,23 %; dans aucun de ces cas le polyoxypropylène n'est cependant entré en réaction avec la thiourée.

II - POLYOXYETHYLENES ENCOMBRES AUX EXTREMITES

A - Préparations

a) Esters benzoïques des polyoxyéthylènes

1) Mode opératoire

Nous avons appliqué la méthode de Schotten-Baumann en faisant réagir le chlorure de benzoyle en milieu pyridine sur les polyoxyéthylènes :

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_{n-1} - CH_2CH_2OH + 2\ C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightleftharpoons{\text{(pyridine)}}$$

$$2\ HCl + C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2-CH_2-O)_{n-1} - CH_2CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Le chlorhydrate de pyridine précipite au cours de la réaction.

Le polymère initial a été purifié en le précipitant de sa solution benzénique par l'éther de pétrole ; le chlorure de benzoyle (E_{12} = 91°C) et la pyridine (E = 115,5°C) ont été distillés avant l'emploi.

Dans 300 cm^3 de benzène, on dissout 10 g de polyoxyéthylène. A cette solution, placée dans un ballon à 3 tubulures muni d'un réfrigérant à reflux protégé par un tube de chlorure de calcium, on ajoute environ 30 cm^3 de pyridine et on porte le tout à l'ébullition. A l'aide d'une ampoule à brome, une solution de 10 cm^3 de chlorure de benzoyle dans 50 cm^3 de benzène,

est ajoutée goutte à goutte. Après cette addition le reflux est maintenu pendant 2 à 3 heures.

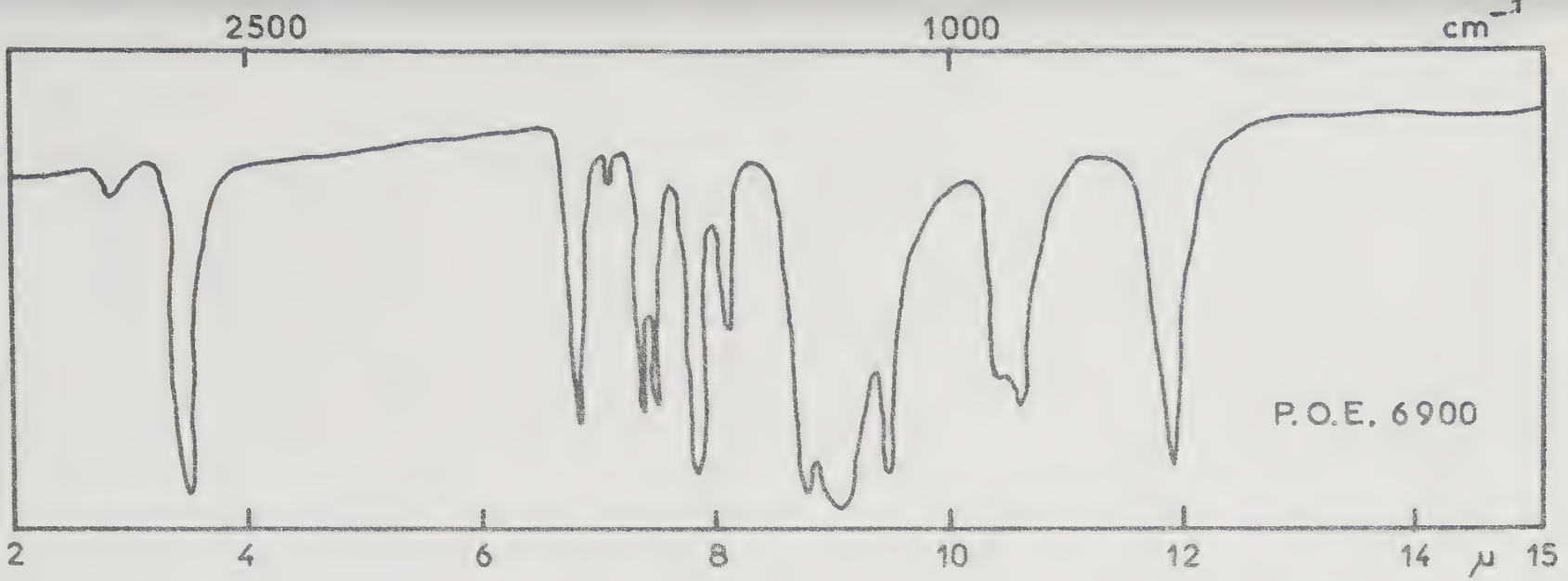
2) Purification du produit de la réaction

Au cours de la réaction se forme un abondant précipité de chlorhydrate de pyridine qui est séparé de la solution par filtration. Une fraction notable de ce produit, soluble dans la pyridine, reste en solution ainsi que le chlorure de benzoyle en excès. En évaporant à sec cette solution et en reprenant le résidu par le benzène dans lequel le chlorhydrate est rigoureusement insoluble, on obtient une solution de polymère qu'accompagne le chlorure de benzoyle. Ce dernier, après évaporation du benzène, est extrait au Soxhlet par l'éther de pétrole durant 48 heures. Le résidu insoluble est séché sous vide à 40°C jusqu'à poids constant.

3) Caractérisation des produits de la réaction

La réaction décrite précédemment a été effectuée sur trois polymères de masses moléculaires moyennes viscosimétriques respectives : 1 530, 3 850 et 6 900. La présence des fonctions esters a été mise en évidence par analyse infra-rouge et analyse élémentaire.

- Analyse infra-rouge : Sur la planche N° 2 apparaît, dans le spectre d'absorption du dérivé benzoylé, à 1710 cm^{-1} la bande caractéristique du groupement $\rangle C=O$. A 1523, 1600 et 1622 cm^{-1} trois bandes d'absorption mettent en évidence la conjugaison entre les doubles liaisons du noyau benzénique et celle du groupe $\rangle C=O$. A 713 et 748 cm^{-1}, on note l'absorption des cycles benzéniques monosubstitués.


2500
1000
cm⁻¹
P.O.E. 6900
2
4
6
8
10
12
14
μ
15

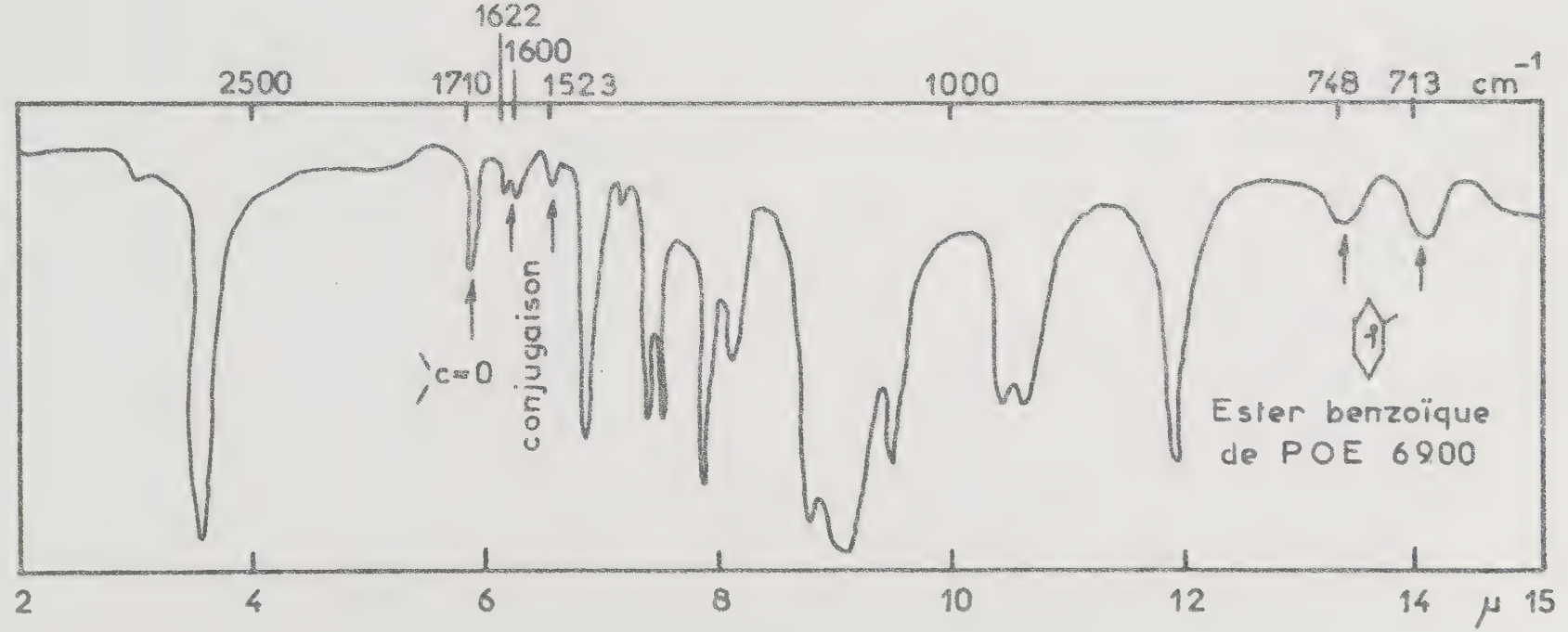

1622
1600
2500
1710
1523
1000
748
713
cm⁻¹
C=O
conjugaison
Ester benzoïque
de POE 6900
2
4
6
8
10
12
14
μ
15

Planche 2

- Dosage des fonctions alcool libres

Nous avons dosé les fonctions alcool sur le polymère initial et sur le produit de la réaction ce qui permet de calculer le rendement de cette dernière. Le dosage s'effectue par phosgénation des fonctions alcool en milieu aprotique.

Sur le Tableau 22 sont rassemblés les résultats de ces analyses; on en déduit que les rendements sont voisins de 90 %.

Polymères utilisés	POE ($\overline{M}_v$ = 1 530)	POE ($\overline{M}_v$ = 3 850)	POE ($\overline{M}_v$ = 6 900)
% OH sur le produit initial	1,77	0,93	0,48
% OH sur le produit de la réaction	0,20	0,13	0,04
Rendement de la réaction (%)	88,7	86,0	91,7

Tableau 22 - Benzoylation des polyoxyéthylènes

4) Propriétés des esters benzoïques des polyoxyéthylènes

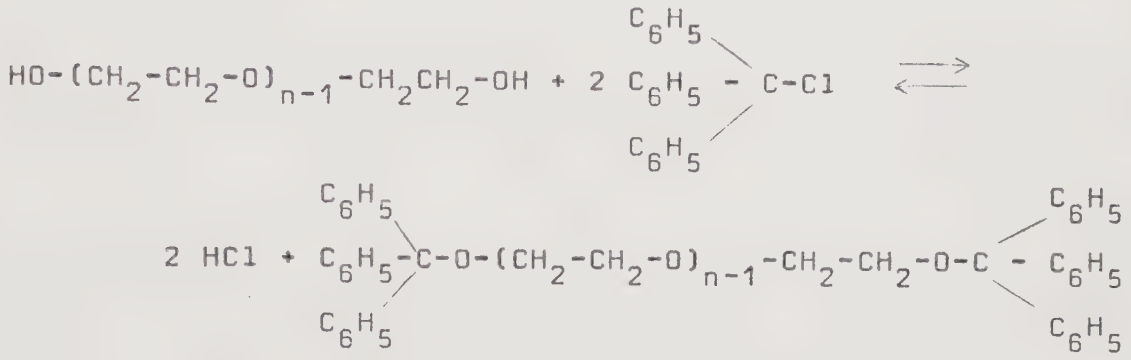
Leurs solubilités ne diffèrent pas de celles des polymères initiaux. A froid, ils sont très solubles dans l'eau, le benzène, le toluène et sont insolubles dans l'éther, l'éther de pétrole et l'heptane.

Leurs points de fusion sont identiques à ceux des polymères non traités.

b) Dérivés tritylés des polyoxyéthylènes

Les détails de la préparation des dérivés tritylés des polyoxyéthylènes sont différents suivant la valeur faible ou élevée de leurs masses moléculaires moyennes.

La réaction s'écrit :



Le composé attendu se forme sans difficulté si la masse moléculaire moyenne du polymère est faible, mais pour des masses élevées, les rendements sont médiocres.

1) Tritylation du diéthylène-glycol et du triéthylène glycol

- Mode opératoire :

Les produits ont été préparés suivant la technique proposée par M.K. SEIKEL et E.H. HUNSTRESS [76].

Le diéthylène glycol de la firme Prolabo, ainsi que le triéthylène glycol, sont distillés sous un vide de 12 mm de mercure juste avant leur emploi.

Le chlorure de trityle (F = 111°C) est préparé peu de temps auparavant suivant la technique de M. GOMBERG [33].

Le mélange homogène de glycol, de triphénylchlorométhane et de pyridine est porté au bain-marie, à 100°C, pendant 1 heure, dans le cas du diéthylène glycol et 15 minutes dans le cas du triéthylène glycol.

Quelques précisions sont indiquées dans le Tableau 23.

Produit initial	M	Poids de polymère initial (en g)	Poids de chlorure de trityle (en g)	Volume de pyridine (en cm^3)	Durée de la réaction (en mn)	Poids du produit tritylé (en g)
Diéthylène glycol	106	5,1	26,2	35	60	19
Triéthylène glycol	150	5,1	18,5	40	15	13,4

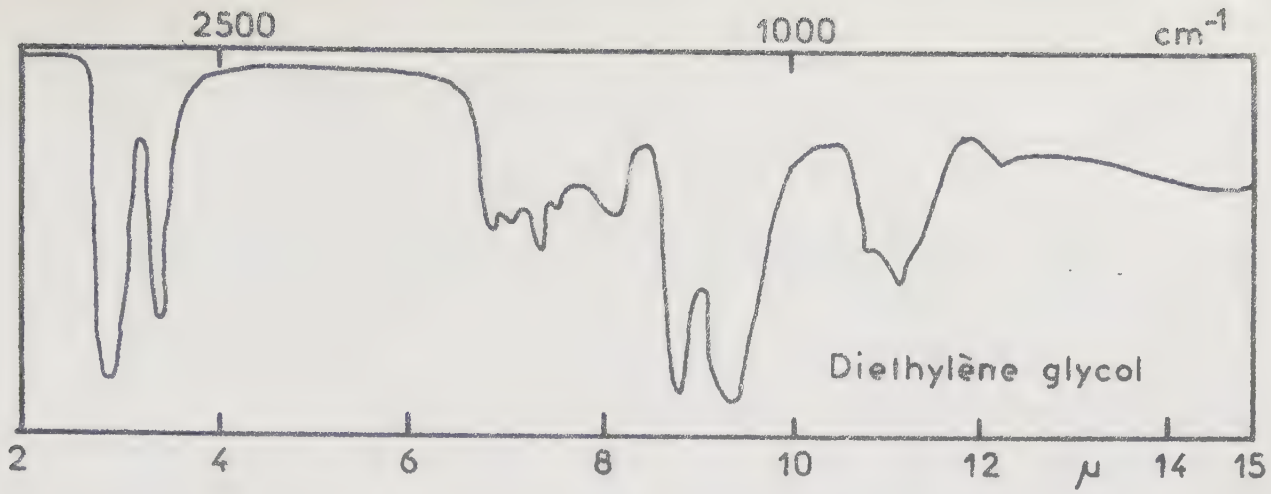
Tableau 23 - Tritylation du diéthylène glycol et du triéthylène glycol

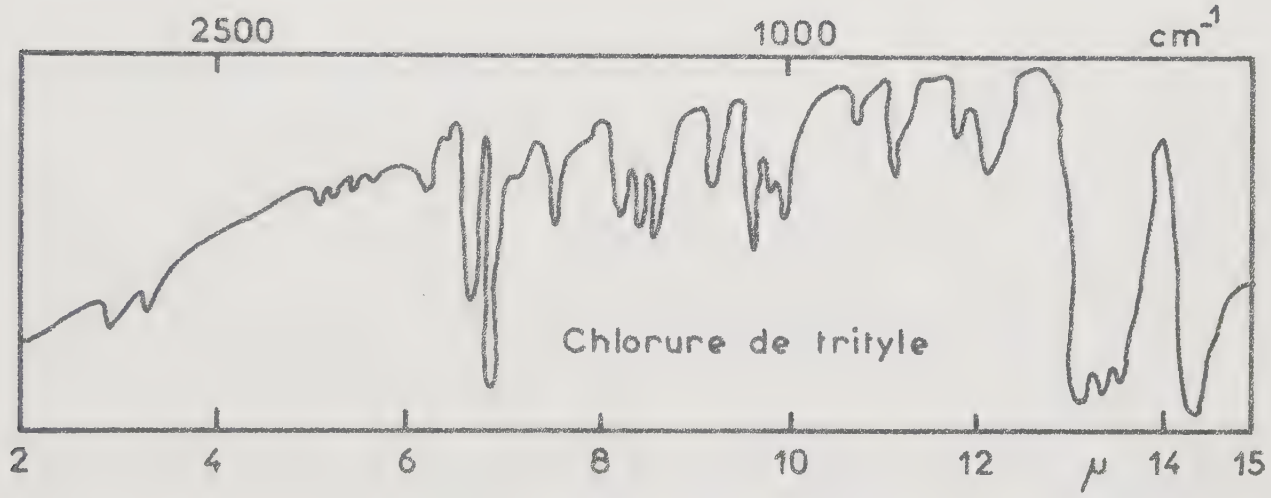
Le produit brut est alors malaxé avec de l'eau puis filtré; on le séche sous vide à 40°C et on le fait recristalliser dans environ 500 cm^3 d'acétone.

Dans les deux cas, les dérivés tritylés se présentent sous forme de cristaux rouges.

- Caractérisation des produits de la réaction

Comme précédemment, nous avons caractérisé les produits de la réaction par analyse infra-rouge et par analyse élémentaire.


2500
1000
cm-1
Diethylène glycol
2
4
6
8
10
12
μ
14
15


2500
1000
cm-1
Chlorure de trityle
2
4
6
8
10
12
μ
14
15

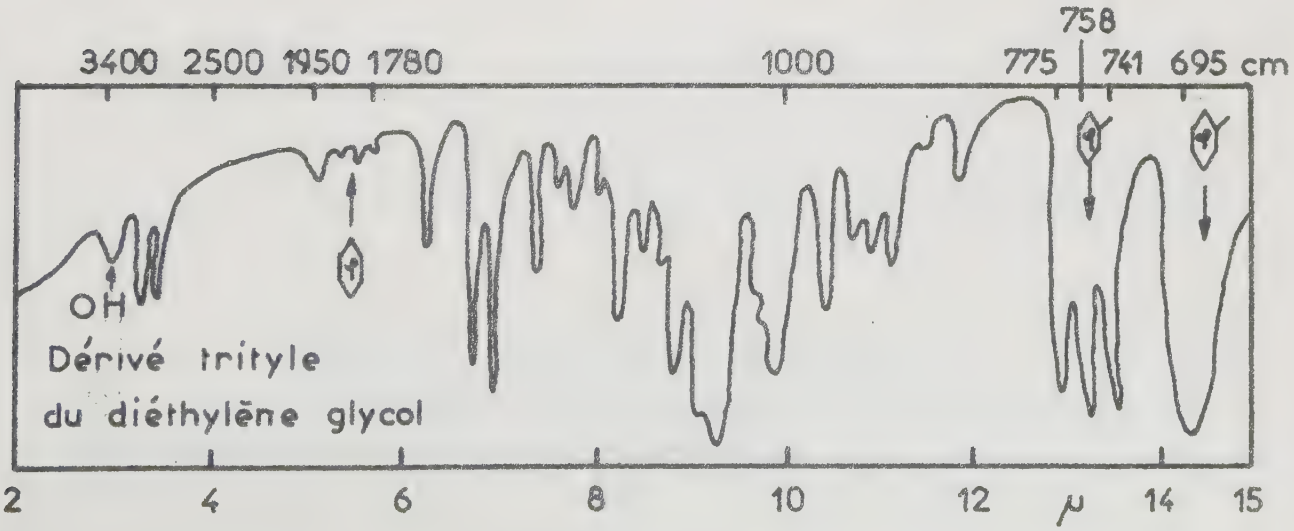

758
3400 2500 1950 1780
1000
775
741
695 cm
OH
Dérivé trityle
du diéthylène glycol
2
4
6
8
10
12
μ
14
15

Planche 3

- Analyse infra-rouge : La spectrographie infra-rouge (Planche N° 3) met en évidence la présence des groupes tritylés et la disparition des groupes -OH.

A 3400 cm^{-1}, la bande OH très faible n'est due qu'à des traces d'humidité. Entre 1950 cm^{-1} et 1780 cm^{-1} on note la présence de 4 bandes étroites caractéristiques des noyaux benzéniques. Vers 775 cm^{-1}, 758 cm^{-1} et 695 cm^{-1}, les différentes bandes caractérisent la monosubstitution sur les noyaux benzéniques.

- Analyse élémentaire :

Chlorure de trityle : $C_{19}H_{15}Cl$ F = 111°C

Calculé % :	C	82,01	H	5,39	O -	Cl	12,58
Trouvé % :	C	82,83	H	5,64	O -	Cl	12,60

Diéthylène glycol ditritylé : $C_{42}H_{38}O_3$ F = 158°C

Calculé % :	C	85,42	H	6,44	O 8,13	Cl	O
Trouvé % :	C	86,39	H	6,92	O 7,69	Cl	O

Triéthylène glycol ditritylé : $C_{44}H_{42}O_4$ F = 142,5°C

Calculé % :	C	83,28	H	7,62	O 10,00	Cl	O
trouvé % :	C	83,17	H	7,15	O 9,76	Cl	O

- Propriétés des di- et triéthylène ditritylés

Contrairement aux glycols initiaux, leurs dérivés tritylés sont solubles dans le benzène mais insolubles dans l'eau.

2) Tritylation des polyoxyéthylènes

La technique décrite précédemment ne s'applique pas aux polymères , car les dérivés formés sont solubles dans l'eau.

Nous avons donc tenté d'obtenir, par la même méthode que pour les esters benzoïques, les dérivés ditritylés des polyoxyéthylènes de masses moléculaires moyennes 1 530, 3 850 et 10 400.

L'analyse des produits de la réaction montre que l'on se trouve en présence d'un mélange de polyoxyéthylène non transformé, de dérivés mono- et ditrylés et d'impuretés inconnues. La séparation des dérivés ditritylés ayant échouée par les méthodes de précipitations fractionnées, nous avons pensé qu'il était préférable de faire l'essai de l'absorption par l'urée et la thiourée sur le produit brut de la réaction.

a) Réactions entre les polyoxyéthylènes et l'amino-9 acridine et le diamino-2,8 acridine

La synthèse de ces deux dérivés a été effectuée au laboratoire de Monsieur le Professeur CHAMPETIER par L'HONNERIE et J. NEEL [53]. Le polymère initial a une masse moléculaire moyenne en poids voisine de 10 000. Nous verrons que le dérivé de l'amino-9 acridine est pratiquement insoluble. Par contre, le dérivé de la " proflavine " est soluble dans les solvants courants.

B - Absorption par l'urée et la thiourée des polyoxyéthylènes encombrés aux extrémités

a) Combinaisons des esters benzoïques des polyoxyéthylènes

Les solutions benzéniques de ces polymères sont agitées avec l'urée et la thiourée, comme il a été indiqué pour les combinaisons des polyoxyéthylènes. Des prélèvements sont

effectués au cours du temps. La détermination de la concentration de la solution résiduelle permet de connaître la valeur du taux d'absorption atteint.

1) Combinaison avec l'urée

Dans 50 cm^3 de benzène, on dissout 1 g de polymère, et on ajoute à cette solution 1 g d'urée pulvérisée et séche. Sur le Tableau 24 et la Figure 24 sont portés en fonction des durées d'agitation, les taux d'absorption obtenus pour les divers dibenzoates expérimentés. A titre de comparaison, nous avons mentionné l'absorption d'un polyoxyéthylène ($\overline{M}_v$ = 15 30) démuni de fonctions ester benzoïque en bout de chaîne.

L'examen de ces résultats montre clairement deux faits remarquables :

- l'absorption des esters benzoïques est plus rapide que celle des polyoxyéthylènes non benzoylés.
- la proportion de polymère benzoylé combiné est plus grande.

La vitesse plus grande pourrait être due:

- soit à l'influence d'impuretés éventuelles
- soit à l'action propre de la benzoylation.

Une impureté inévitable au cours de la préparation est l'acide benzoïque.

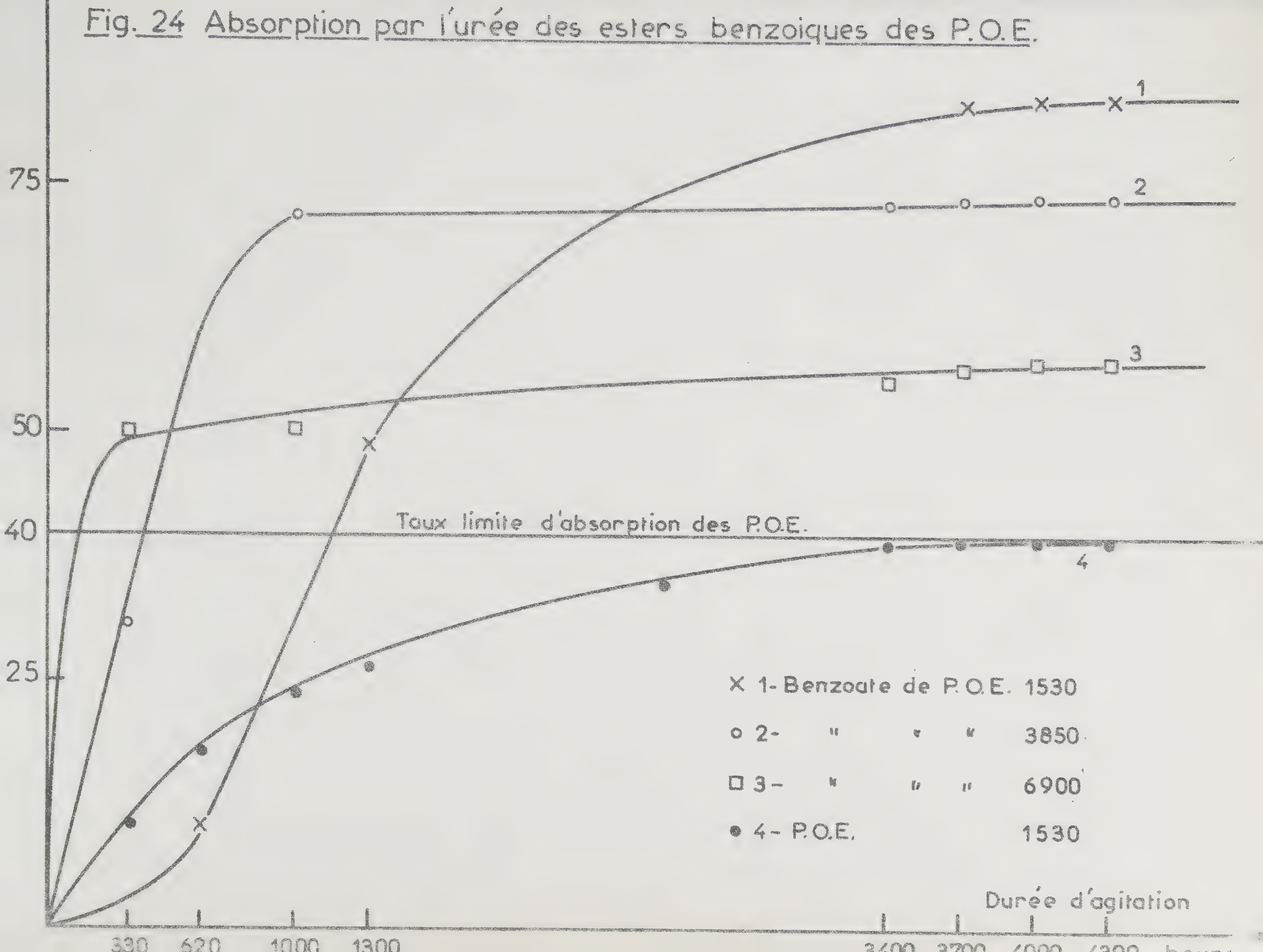
Nous avons vérifié qu'en solution benzénique il se combine à l'urée de manière rapide et importante. Il en est de même d'un mélange en proportions variables de polyoxyéthylène et d'acide benzoïque.

Néanmoins si l'influence de l'acide n'est pas à rejeter, elle ne peut être prépondérante.

Produits expérimentés	Taux d'absorption en g de polymère pour 100 g d'urée après une durée d'agitation de : (heures)							
	330	620	1000	1300	3400	3700	4000	4300
Dibenzoate de POE ($\overline{M}_v$ = 1 530)		10,3		48,9		83,2	83,9	84,1
Dibenzoate de POE ($\overline{M}_v$ = 3 850)	30,8		72,1		73,5	73,9	74,2	74,3
Dibenzoate de POE ($\overline{M}_v$ = 6 900)	50,1		50,4		55,9	57,2	57,9	57,9
POE ($\overline{M}_v$ = 1 530) (à titre de comparaison)	10,2	18,0	23,8	26,5	39,9	39,9	39,9	39,9

Tableau 24 - Absorption par l'urée des esters benzoïques des polyoxyéthylènes

Fig. 24 Absorption par l'urée des esters benzoiques des P.O.E.



En effet, les rendements des réactions de benzoylation (Tableau 22) sont de l'ordre de 90 %. Ainsi, même s'il se formait 10 % d'acide benzoïque parasite, cela ne pourrait expliquer les valeurs élevées des taux d'absorption.

Afin de trancher cette question, nous avons eu recours à la chromatographie sur gel perméable (GPC). La courbe de répartition d'un échantillon de l'ester benzoïque de polyoxyéthylène 6 900 en solution dans le THF, passe par un maximum pour $\overline{M}_w$ = 6 900. La polydispersité est de l'ordre de 1,2.

Ces renseignements reproduisent fidèlement les caractères du polymère initial.

Par ailleurs, le chromatogramme révèle que l'on se trouve en présence, non pas d'un mélange, mais d'une espèce chimique unique. Il semble donc que si l'acide benzoïque est présent dans le milieu réactionnel, ce n'est qu'à l'état de traces.

Nous devons admettre l'hypothèse selon laquelle la benzoylation des fonctions alcool intervient et a une influence nette sur l'intégration des polymères à l'urée.

Nous remarquons sur la Figure 24 que plus la masse moléculaire du polymère benzoylé est élevée, plus la vitesse initiale d'absorption est grande.

Ce fait est contraire à ce que l'on observe pour les polyoxyéthylènes initiaux (voir Figure 4).

On constate, en outre, que les taux limites atteints décroissent lorsque la masse moléculaire du dérivé benzoylé augmente. Ces taux tendent vers la limite observée pour les polyoxyéthylènes. Le rôle prépondérant de la benzoylation dimi-

nue donc pour les hauts poids moléculaires et l'absorption d'un polyoxyéthylène de masse moléculaire élevée devrait être pratiquement identique qu'il soit benzoylé ou non.

2) Absorption par la thiourée

On agite 2 g d'esters benzoïques dissous dans 50 cm^3 de benzène avec 0,5 g de thiourée pulvérisée. Les progrès de l'absorption sont suivis comme dans le cas des combinaisons de l'urée.

Du Tableau 25 et de la Figure 25, il ressort que l'absorption du polymère benzoylé est légèrement plus rapide et importante que celle du polyoxyéthylène initial.

Produits expérimentés	Taux d'absorption en g de polymère pour 100 g de thiourée après une durée d'agitation de : (heures)			
	300	1500	2000	3500
Dibenzoate de POE ($\overline{M}_v$ = 3 850)	202	204	204	204
Dibenzoate de POE ($\overline{M}_v$ = 6 900)	186	186	186	186
POE ($\overline{M}_v$ = 6 900) à titre de comparaison	160	180	180	180

Tableau 25 - Absorption par la thiourée des esters benzoïques des polyoxyéthylènes

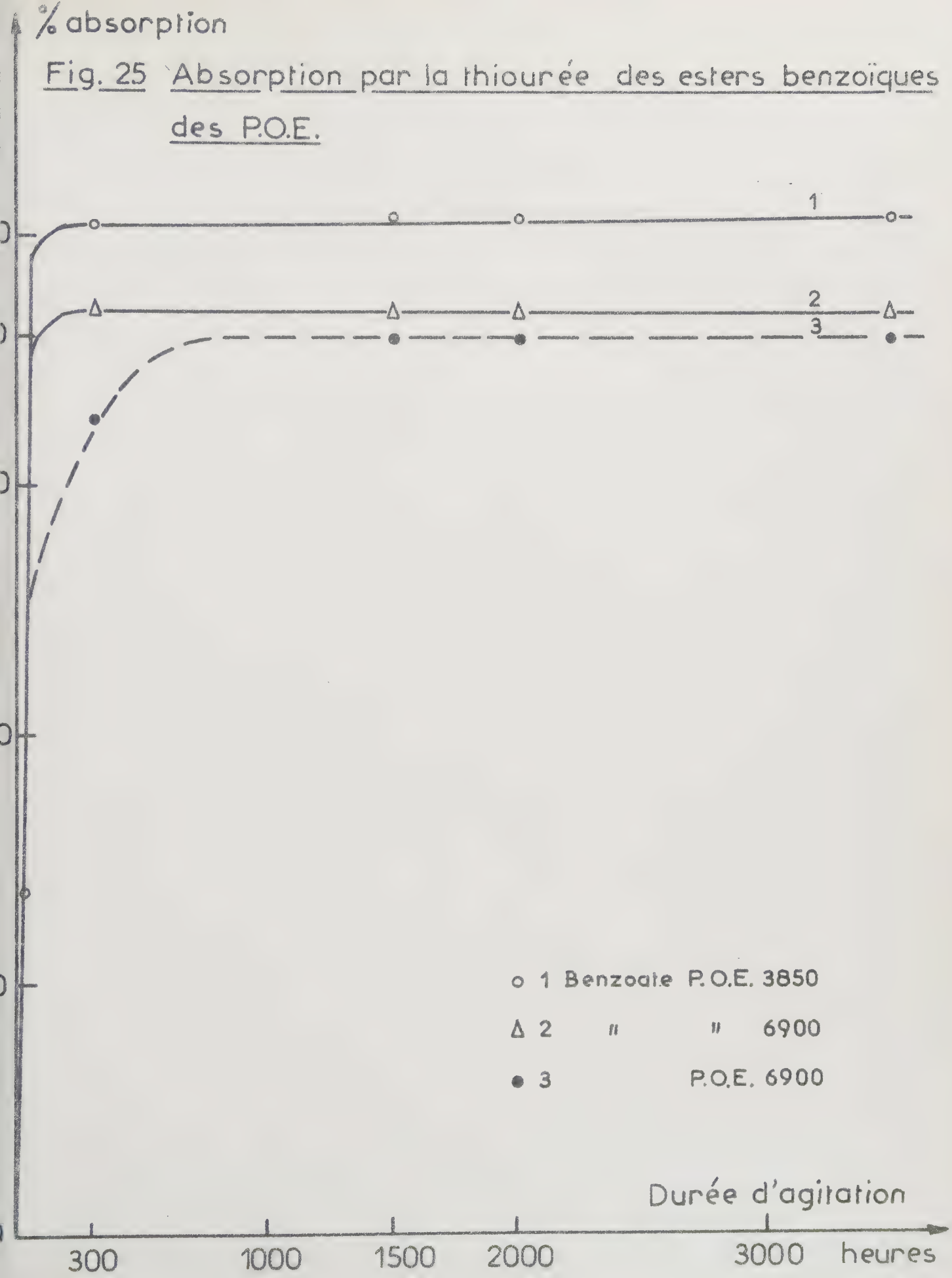


Fig. 25 Absorption par la thiourée des esters benzoïques des P.O.E.

Les faibles, mais néanmoins nettes différences observées entre les taux limites d'absorption confirment partiellement les résultats constatés dans le cas des combinaisons de l'urée, à savoir que ce sont les esters de plus faibles masses moléculaires qui se combinent à la thiourée dans les proportions les plus importantes.

b) Combinaisons de l'urée et des dérivés tritylés des polyoxyéthylènes

Les résultats de l'absorption par l'urée des différentes substances dont la préparation est décrite précédemment sont indiquées dans le Tableau 26.

On constate que les dérivés du diéthylène glycol et du triéthylène glycol ne se combinent pas à l'urée même après 2000 heures d'agitation, alors que les glycols initiaux sont absorbés [59,60].

Les produits bruts de tritylation des polyoxyéthylènes s'intègrent par contre en totalité à l'urée, mais les proportions respectives de leurs constituants n'étant pas déterminées, il n'est pas possible de fixer la valeur des taux d'absorption des dérivés tritylés purs.

Produits expérimentés	Taux d'absorption possible pour 100 g d'urée (en g)	Taux d'absorption en g de polymère pour 100 g d'urée après une durée d'agitation : (heures)					
		100	330	500	1500	2250	3000
Diéthylène glycol ditritylé	40	0	0	0	0	0	0
Triéthylène glycol ditritylé	40	0	0	0	0	0	0
POE 1 530 ditritylé brut	40			36,6	38,5	39,5	39,5
POE 3 850 ditritylé brut	50			37,7	44,7	48,9	48,9
POE 10 400 ditritylé brut	40		32,6	39,6	39,6	39,6	39,6

Tableau 26 - Absorption par l'urée des dérivés tritylés des polyoxyéthylènes

c) Combinaisons entre l'urée et les polyoxyéthylènes portant en bout de chaîne des groupements acridiques

Le polymère insoluble dérivé de l'amino-9 acridine et d'un polyoxyéthylène ($\overline{M}_p \neq 10\,000$) a pu être combiné à l'urée grâce à un broyage intime des constituants à l'état solide. La formation de la combinaison a pu être mise en évidence par diffraction des Rayons X. Nous reviendrons en détail sur ce résultat dans le dernier Chapitre de ce mémoire.

C - Ebauche d'un mécanisme de formation des composés d'addition de l'urée et des polyoxyéthylènes

Deux hypothèses extrêmes pourraient rendre compte de la formation des combinaisons de l'urée et de substances macromoléculaires expérimentées:

- La plus immédiate serait que le polymère pénètre par l'extrémité de ses chaînes dans le réseau quadratique de l'urée. Cette opération ne nécessiterait qu'une déformation peu importante de celui-ci pour devenir hexagonal.

- Dans la seconde hypothèse, le nouveau réseau formé serait très différent du réseau initial de l'urée. Une analyse plus précise du processus devrait répondre à cette question : quel est le trajet moyen parcouru par une molécule d'urée entre le moment où elle se détache de son réseau quadratique et celui où elle prend place dans le réseau hexagonal?

On peut envisager deux cas limites :

Dans l'un, ce trajet serait nul ou presque, les cristallites en formation se développant dans la masse de l'urée quadratique à partir de la surface des grains d'urée. Dans l'autre cas, le trajet moyen parcouru par la molécule d'urée serait de plusieurs diamètres moléculaires. En d'autres termes, l'urée passerait en solution et on serait ramené au problème général de la formation d'un précipité par combinaison des réactifs dissous.

Nous venons de montrer que les polyoxyéthylènes munis à leurs extrémités de groupements benzoyle ou trityle se combinaient à l'urée en solution benzénique. Nous verrons qu'il en est de même pour les copolymères séquencés, renfermant au moins une séquence polyoxyéthylène.

De ces constatations, il résulte que si la première hypothèse est à rejeter, il n'en est pas de même pour les deux alternatives de la seconde. En effet, la combinaison peut s'effectuer par simple broyage des solides ce qui correspond au premier cas extrême. Au second processus extrême envisagé, le passage préalable de l'urée en solution, on serait enclin d'opposer l'insolubilité de celle-ci dans le benzène. A défaut d'indications bibliographiques, nous avons cherché à voir si cette insolubilité est vraiment totale. Il n'en est rien : comme nous l'avons montré dans le CHAPITRE I, la solubilité de l'urée dans le benzène est de l'ordre de 0,03 %.

Quoiqu'il en soit, les transformations de caractère hétérogène jouent un rôle important dans le phénomène global des combinaisons des polymères avec l'urée ainsi que le montre l'existence de la période d'induction que nous avons observée, reportant couramment de plusieurs jours le départ de la réaction en solution benzénique, observation par ailleurs confirmée par R. MAYER [44,46] avec les polyesters.

III - COPOLYMERES SEQUENCES DES OXYDES D'ETHYLENE ET DE PROPYLENE

A - Origine et caractérisation des polyoxypropylènes et de leurs copolymères avec le polyoxyéthylène

Ces produits ont été fournis par la firme Wyandotte. Pour éviter les traces de vapeur d'eau pouvant catalyser la réaction, nous avons séché ces produits sous vide à poids constant à 35°C.

Ce sont :

a) Polyoxypropylène glycol (POP) :

$$HO-(CH(CH_3)-CH_2-O)_{n-1}-CH(CH_3)-CH_2OH$$

b) Copolymères séquencés de type polyoxyéthylène-polyoxypropylène - polyoxyéthylène (A-B-A) :

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_x-(CH(CH_3)-CH_2-O)_y-(CH_2-CH_2-O)_z-H$$

Leurs principales caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 27.

Nomenclature industrielle	Nomenclature du texte	Masse moléculaire moyenne		
		$\overline{M}_{tot.}$	$\overline{M}_{POE}$	$\overline{M}_{POP}$
PLURACOL 2010	Polyoxypropylène	2000	0	2000
PLURONIC F 77	Copolymère 1	6830	4780	2050
PLURONIC P 66	Copolymère 2	4375	2625	1750
PLURONIC L 46	Copolymère 3	3000	1800	1200
PLURONIC L 42	Copolymère 4	1500	300	1200

Tableau 27 - Masses moleculaires moyennes du polyoxypropylène et de ses copolymères séquencés avec le polyoxyéthylène

B - Absorption par l'urée et la thiourée des copolymères séquencés de type A-B-A (PLURONIC)

En suivant la même technique que celle décrite précédemment nous avons traité les solutions benzéniques de ces copolymères séquencés par l'urée et la thiourée.

a) Absorption par l'urée

Nous avons vu précédemment que le polyoxypropylène ne se combinait pas à l'urée même après une longue agitation. Il n'en est pas de même pour les copolymères séquencés, des oxydes d'éthylène et de propylène, comme il ressort du Tableau 28.

Les copolymères 1,2 et 3 sont absorbés alors que le copolymère 4 (Pluronic L 42) ne donne pas de combinaison. Cette différence de comportement s'explique par la faible teneur en polyoxyéthylène de ce copolymère. Sa masse moléculaire moyenne de 1 500 est telle que le rapport entre les longueurs des séquences est de 4 en faveur du polyoxypropylène.

Les 3 autres copolymères, moins riches en polyoxypropylène se combinent à l'urée, comme le montre la Figure 26, de façon nettement plus rapide que le polyoxyéthylène homopolymère.

Par ailleurs le taux d'absorption limite est aussi nettement plus élevé soit respectivement pour 100 g d'urée 48,0 g , 50,0 g et 54,1 g. contre 40 g environ pour le polyoxyéthylène.

Ce fait s'est révélé être général, nous discuterons sa signification plus tard.

Nomenclature industrielle	Nomenclature du texte	Poids initial de soluté (en g)	Poids d'urée (en g)	Volume de benzène (en cm^3)	Poids initial de soluté pour 100 g d'urée	Taux d'absorption en g pour 100 g d'urée après une durée d'agitation de : (heures)						
						100	300	400	700	1000	2500	3300
PLURACOL 2010	Polyoxypropylène	1,79	2,00	50	84	0	0	0	0	0	0	0
PLURONIC F 77	Copolymère 1	2,05	1,99	50	105	39,8	43,5	44,8	46,0	48,0	48,0	48,0
PLURONIC P 66	Copolymère 2	1,16	1,03	50	112			49,7	50,0	50,0	50,0	50,0
PLURONIC L 46	Copolymère 3	1,20	1,01	50	118	44,9			54,1	54,1	54,1	54,1
PLURONIC L 42	Copolymère 4	1,38	1,34	50	103	0	0	0	0	0	0	0
Polyoxyéthylène ($\overline{M}_v$ = 6 900) (à titre de comparaison)		1,00	1,00	50	100	3,0	9,6	11,4	18,0	20,2	36,6	39,5

Tableau 28 - Absorption par l'urée du polyoxypropylène et de ses copolymères séquencés avec le polyoxyéthylène

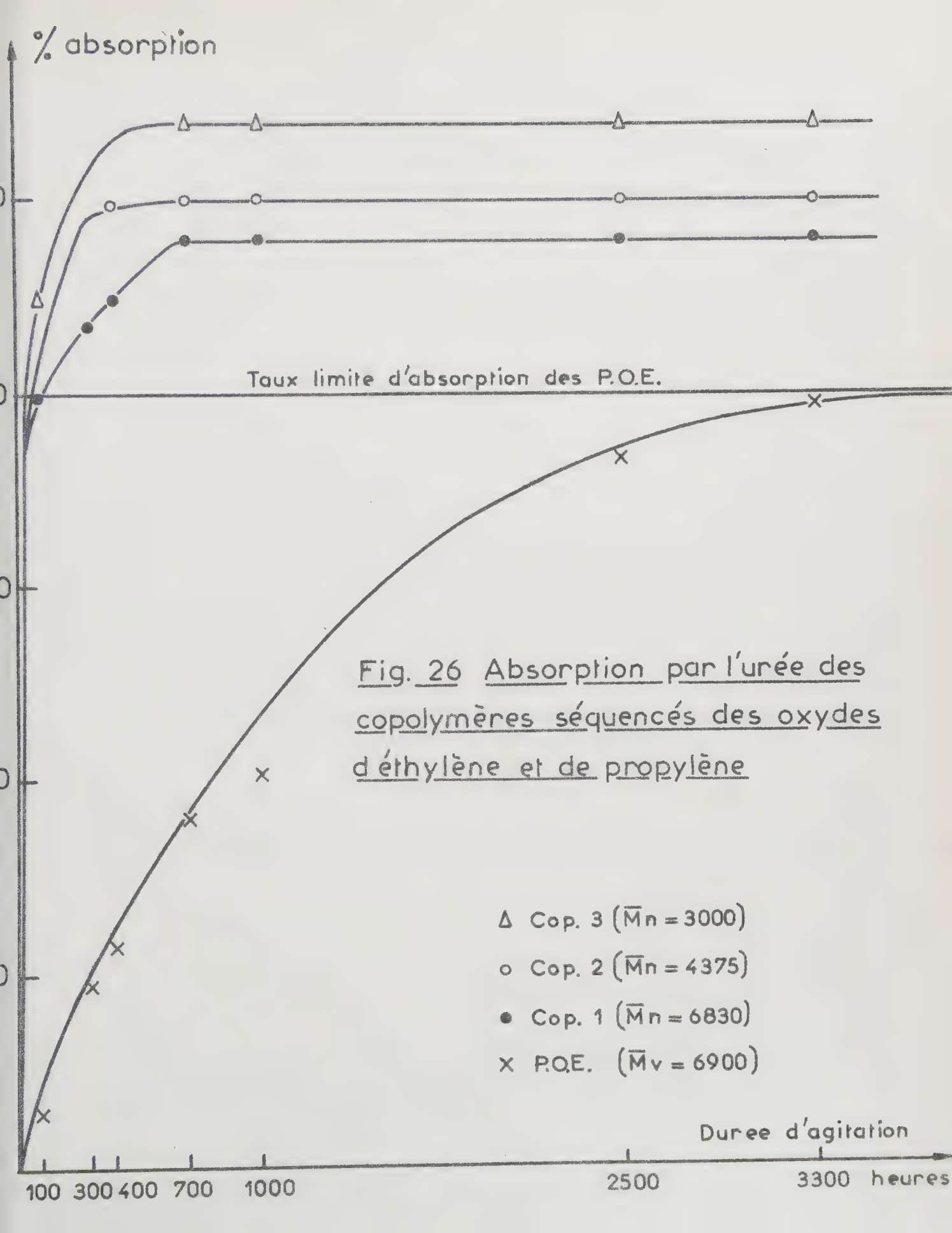


Fig. 26 Absorption par l'urée des copolymères séquencés des oxydes d'éthylène et de propylène

b) Absorption par la thiourée

Nous avons tenté de combiner à la thiourée les 4 copolymères séquencés précédents. En 300 heures environ, 200 g des copolymères 1,2 et 3 se combinent à 100 g de thiourée, phénomène comparable à celui observé lors de l'absorption de polyoxyéthylène homopolymère. Par contre le copolymère 4 qui ne contient qu'une faible proportion de polyoxyéthylène, reste en solution comme dans le cas de l'urée.

C - Conclusions

Le polyoxypropylène, qui ne diffère du polyoxyéthylène que par un groupement méthyle réparti régulièrement le long de sa chaîne, ne se combine dans les conditions de nos expériences, ni à l'urée, ni à la thiourée. Par contre, les copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène s'intègrent à ces deux substances à condition que la séquence polyoxyéthylène soit relativement importante. Lorsque la combinaison avec l'urée se forme, les taux d'absorption atteints sont très supérieurs à ceux observés avec l'homopolyoxyéthylène.

IV - COPOLYMERES SEQUENCES DE L'OXYDE D'ETHYLENE ET DU STYRENE

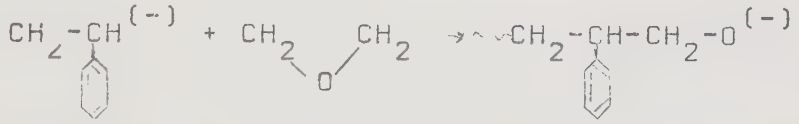
L'absorption par l'urée et la thiourée des copolymères séquencés des oxydes d'éthylène et de propylène nous a encouragé à rechercher si d'autres copolymères, contenant au moins une séquence polyoxyéthylène, ne donneraient pas également des combinaisons avec les deux solides considérés. Nous nous sommes tout naturellement intéressé aux copolymères séquencés polystyrène - polyoxyéthylène.

A - Préparation et caractérisation du polystyrène et de ses copolymères avec le polyoxyéthylène

Si A est une séquence polyoxyéthylène et B une séquence polystyrène, il est possible comme l'a signalé M. SZWARC [84] d'effectuer la synthèse par voie anionique de copolymères séquencés styrène-oxyde d'éthylène de types A-B et A-B-A. La préparation de ces copolymères s'effectue par polymérisation de l'oxyde d'éthylène au moyen du polystyrène vivant.

Le procédé de préparation de ces copolymères a été décrit par G. FINAZ [29], P. REMPP et J. PARROD [30]. Nous rappellerons très brièvement le principe de cette préparation.

A une solution dans le THF de phénylisopropyl-potassium ou de tétramère de l'α-méthylstyrène, on ajoute goutte à goutte du styrène fraîchement distillé. Cette polymérisation s'effectue à - 80°C sous atmosphère d'argon pur et sec. Une partie de la solution de polystyrène "vivant" est prélevée après désactivation par le méthanol. L'autre partie est utilisée comme promoteur de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène :



On y ajoute la quantité voulue d'oxyde d'éthylène ce qui décolore la solution rouge du polystyrène carbanionique.

L'ensemble est alors transféré dans un autoclave, où la polymérisation se poursuit à + 80°C pendant plusieurs jours.

Après purification des produits, la masse moléculaire de la séquence polystyrène a été déterminée en solution benzénique en appliquant la loi de FLORY [31] :

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

avec $K = 0,0103$

$\alpha = 0,74$

Cette loi est valable lorsque la masse moléculaire moyenne du polystyrène est inférieure à 50 000.

La masse moléculaire viscosimétrique de la séquence polystyrène $\overline{M}_v$ est assimilable à la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ si l'on admet que les polymères obtenus par voie anionique sont faiblement polydispersés.

Par dosage chimique de l'oxygène sur le copolymère purifié, on peut déterminer le pourcentage représenté par le polyoxyéthylène et de là on atteint la masse moléculaire moyenne en nombre de cette séquence.

L'ensemble de ces deux méthodes donne la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ du copolymère.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau 29.

Type de copolymères	Masse moleculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$		
	$\overline{M}_n$ POE	$\overline{M}_n$ PS	$\overline{M}_n$ copolym.
A - B N° 1	6 200	6 500	12 700
A - B N° 2	5 000	11 500	16 500
A - B N° 3	10 000	25 000	35 000
A - B - A	9 000	9 000	18 000

Tableau 29 - Masses moléculaires moyennes en nombre des copolymères séquencés du styrolène (B) et de l'oxyde d'éthylène (A)

B - Absorption par l'urée et la thiourée des copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et du styrène

En utilisant le procédé habituel nous avons constaté que les 4 copolymères séquencés précédents s'intègrent à l'urée d'une manière rapide et importante, ainsi q'il ressort du Tableau 30.

Comme dans le cas des copolymères séquencés du polyoxypropylène, les taux d'absorption sont supérieurs à celui du polyoxyéthylène homopolymère (40 %). C'est ce que montre la Figure 27. Ce fait fera l'objet d'une discussion ultérieure.

C - Conclusions

Les conclusions tirées précédemment de l'étude des copolymères séquencés des oxydes d'éthylène et de propylène se retrouvent avec le polystyrène et ses copolymères, qu'ils soient de type A-B ou A-B-A. En particulier les taux d'absorption observés sont à nouveau supérieurs à ceux du polyoxyéthylène combiné à l'urée.

V - POLY-L-GLUTAMATE DE BENZYLE ET COPOLYMERES SEQUENCES AVEC LE POLYOXYETHYLENE

Nous rappellerons ici que le poly-L-glutamate de benzyle (homopolymère), comme il est indiqué précédemment, se combine à la thiourée alors qu'aucun composé d'addition ne se forme avec l'urée.

Type de copolymère	$\overline{M}_n$	Poids initial de soluté (en g)	Poids d'urée (en g)	Volume de benzène (en cm^3)	Poids initial de soluté pour 100 g d'urée	Taux d'absorption en g pour 100g d'urée après une durée d'agitation de : (heures)						
						120	290	480	850	1800	2250	2900
A - B N° 1	12 700	0,50	0,30	50	150,0	22,6	42,8	52,8	52,8	52,9	52,9	52,9
A - B N° 2	16 500	0,50	0,26	50	188,0	105,5	113,0	113,0	113,0	113,1	113,1	113,1
A - B N° 3	35 000	1,00	0,49	48	204,0		35,8	64,0	64,0	64,0	64,0	64,0
A - B - A	18 000	2,00	2,09	50	95,6			67,0	67,3	76,2	76,3	76,3
POE 6 900 (à titre de comparaison)		1,00	1,00	50	100	3,1	9,0	13,0	19,2	22,7	32,6	37,5

Tableau 30 - Absorption par l'urée des copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et du styrolène

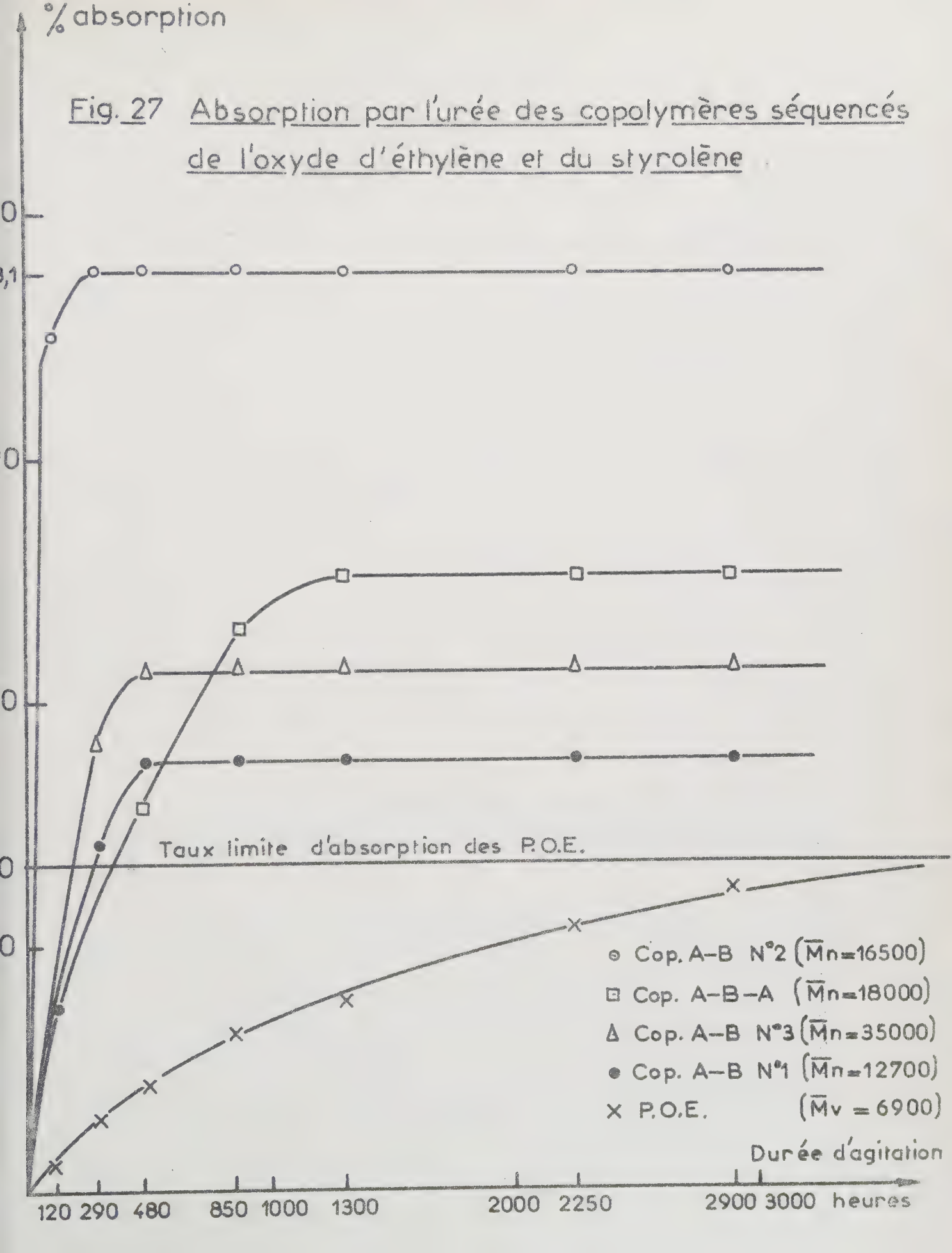


Fig. 27 Absorption par l'urée des copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et du styrolène

Les expériences qui suivent confirmeront ce résultat.

Afin de poursuivre l'étude de l'absorption par l'urée et la thiourée des copolymères séquencés, nous nous sommes proposés d'intégrer à ces deux solides des copolymères à trois séquences dont la séquence centrale est le polyoxyéthylène. Cette opération constitue un effet nouveau, car jusqu'alors les séquences polyoxyéthylène des copolymères expérimentés se trouvaient toujours en position terminale.

Dans le cas présent la séquence centrale A est le polyoxyéthylène et les séquences terminales B sont polypeptidiques (copolymère de type B-A-B).

La préparation de ce copolymère a été effectuée par L. REIBEL [63]. Nous avons fractionné le produit brut de la copolymérisation et étudié son absorption par l'urée de même que celle de ses différentes fractions. Préalablement, en collaboration avec L. REIBEL, nous avions fractionné chacun des deux homopolymères ainsi que leur mélange, afin de déterminer avec précision dans chaque cas leur zone de précipitation.

A - Préparation des copolymères de type B-A-B où A est une séquence polyoxyéthylène et B une séquence polypeptidique

Nous rappellerons très brièvement le principe de cette préparation décrite par ailleurs [63].

La polymérisation de l'anhydride de Leuchs s'effectue à l'aide d'un promoteur macromoléculaire qui dans ce cas est un polyoxyéthylène diaminé.

Pour obtenir ce dernier, un polyoxyéthylène dont les

masses moléculaires moyennes sont en poids $\overline{M}_w$ = 24 000 et en nombre $\overline{M}_n$ = 28 000 est traité par un excès de phosgène gazeux.

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_{n-1} - CH_2-CH_2-OH + 2\ COCl_2 \longrightarrow$$

$$2\ HCl + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2-CH_2-O)_{n-1} - CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

Sur les chloroformiates formés, convenablement purifiés, on fait réagir la benzidine :

$$Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2-CH_2-O)_{n-1} - CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + 2\ NH_2-(C_6H_4)_2-NH_2 \longrightarrow$$

$$2\ HCl + NH_2-(C_6H_4)_2-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2-CH_2-O)_{n-1}-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(C_6H_4)_2NH_2$$

L'excès de benzidine est éliminé au Soxhlet par le dioxanne en 24 heures.

A une solution dans le dioxanne du polyoxyéthylène diaminé, on ajoute, dissous dans le même solvant, l'anhydride de Leuchs. La température est maintenue à 40°C pendant 72 heures, puis le produit de la réaction est précipité par un large excès d'heptane, décanté et séché sous vide.

Par analyse infra-rouge, on vérifie la disparition des bandes des N-carboxy-anhydride d'α-amino acides (NCA) et l'apparition de celles du poly-L-glutamate de benzyle (PLGB).

B - Fractionnements du copolymère, des homopolymères séparés et du mélange des deux homopolymères (en collaboration avec L. REIBEL et J. GUEGUEN)

Avant d'effectuer le fractionnement du copolymère précédemment préparé nous avons déterminé les zones de précipitation des deux homopolymères et de leur mélange.

Les solvants et précipitants employés, sont respectivement le chloroforme et l'heptane. Les opérations ont été effectuées à 20°C en prenant les précautions habituelles.

a) Fractionnement de l'homopolymère polyoxyéthylène

Ce fractionnement a été conduit sur 4,530 g de polyoxyéthylène ($\overline{M}_n$ = 24 400) dissous primitivement dans 440 cm^3 de chloroforme. On recueille 12 fractions représentant 3,693 g (rendement 86 %). Des précisions sont données dans le Tableau 31.

Fractions	Volume de précipitant (en cm^3)	γ	Poids de polymère précipité (en g)	% cumulatif de polymère précipité
1	1340	0,753	0,326	8,37
2	35	0,757	0,363	17,69
3	40	0,763	0,652	34,44
4	55	0,770	0,598	49,80
5	60	0,777	0,350	58,79
6	90	0,780	0,387	68,73
7	140	0,800	0,404	79,11
8	250	0,820	0,385	89,00
9	400	0,846	0,192	93,93
10	1100	0,889	0,171	98,32
11	2750	0,930	0,045	99,48
12	excès	-	0,020	100,00

Tableau 31 - Fractionnement d'un polyoxyéthylène dans le couple chloroforme-heptane

Rappelons que le γ se définit comme le rapport du volume de précipitant présent dans la solution à celui de cette dernière (précipitant+solvant). On voit que le polyoxyéthylène précipite progressivement entre $\gamma = 0,75$ et $\gamma = 0,93$.

b) Fractionnement de l'homopolymère poly-L-glutamate de benzyle

En procédant d'une manière identique à celle qui vient d'être décrite, nous avons fractionné un mélange de poly-L-glutamate de benzyle de masses moléculaires moyennes différentes dont le Tableau 32 donne la composition.

Poids de polymère (en g)	$\overline{M}$ du polymère	% dans le mélange
0,0259	1 300	0,82
0,0806	8 000	2,57
0,0758	21 000	2,41
0,0667	59 300	2,12
0,3079	130 000	9,81
0,0701	185 000	2,23
0,0614	550 000	1,96
2,3532	# 400 000	74,94
0,0972	640 000	3,10

Tableau 32 - Composition du mélange de poly-L-glutmate de benzyle de différentes masses moléculaires

En traitant 3,139 g de ce produit dissous primitivement dans 314 cm^3 de chloroforme on isole 5 fractions de poids total 2,891 g (rendement 82 %).

Fractions	Volume de précipitant (en cm^3)	γ	Poids de polymère précipité (en g)	% cumulatif de polymère précipité
1	370	0,541	0,640	29,05
2	20	0,554	1,237	71,84
3	25	0,569	0,403	85,78
4	35	0,589	0,212	93,11
5	excès	(0,69)	0,199	100,00

Tableau 33 - Fractionnement du poly-L-glutamate de benzyle dans le couple chloroforme-heptane

En consultant le Tableau 33 on constate que la zone de précipitation du poly-L-glutamate de benzyle va de $\gamma = 0,54$ à $\gamma = 0,69$.

c) Fractionnement du mélange des deux homopolymères : polyoxyéthylène et poly-L-glutamate de benzyle

Nous avons utilisé les produits précédemment fractionnés, et opéré sur un mélange de 1,447 g de poly-L-glutamate de benzyle et 2,052 g de polyoxyéthylène (au total : 3,469 g). L'ensemble est dissous dans 350 cm^3 de chloroforme. On récupère sous forme de 11 fractions : 2,970 g (rendement 85 %).

L'examen des résultats portés sur le Tableau 34, montre qu'une séparation convenable des deux constituants a eu lieu.

Fractions	Volume de précipitant (en cm^3)	γ	Poids de polymère précipité (en g)	% cumulatif de polymère précipité
1	400	0,533	0,548	18,45
2	20	0,545	0,295	28,38
3	20	0,557	0,173	34,20
4	60	0,588	0,176	40,12
5	280	0,690	0,120	44,16
6	340	0,762	1,022	78,57
7	150	0,784	0,260	87,32
8	280	0,816	0,256	95,93
9	770	0,869	0,054	97,74
10	1650	0,919	0,051	99,45
11	excès	-	0,015	100,00

Tableau 34 - Fractionnement du mélange poly-L-glutamate de benzyle - polyoxyéthylène dans le couple chloroforme-heptane

d) Fractionnement du copolymère brut

Après ces essais préliminaires nous avons procédé au fractionnement du copolymère brut : 3,000 g de copolymère dissous dans 300 cm^3 de chloroforme fournissent au total 10 fractions pesant 2,620 g (rendement 87,3 %).

Le Tableau 35 rassemble les résultats de ce fractionnement.

Fractions	Volume de précipitant (en cm^3)	γ	Poids de polymère précipité (en g)	% cumulatif de polymère précipité
1	370	0,552	0,300	11,45
2	10	0,558	0,310	23,28
3	15	0,568	0,200	30,91
4	25	0,583	0,200	38,54
5	205	0,675	0,660	63,73
6	80	0,701	0,300	75,18
7	115	0,732	0,390	90,06
8	180	0,769	0,230	98,93
9	810	0,859	0,015	99,50
10	excès	-	0,015	100,00

Tableau 35 - Fractionnement d'un copolymère brut PLGB - POE - PLGB dans le couple chloroforme- heptane

Sur la Figure 28, nous avons porté en fonction des γ les pourcentages cumulatifs de polymère précipité pour les 4 fractionnements précédents.

La courbe 4 représente cette variation pour le copolymère étudié. Elle comprend 2 parties :

- la première se situe dans la zone de précipitation du poly-L-glutamate de benzyle ($0,552 < \gamma \leq 0,583$).
- la seconde partie va de la zone de précipitation du poly-L-glutamate de benzyle à celle du polyoxyéthylène. Elle concerne les fractions de copolymère ($0,675 < \gamma > 0,859$). Il faut remarquer que les fractions 5,6 et 7 précipitent avant le γ minimum du polyoxyéthylène (0,753).

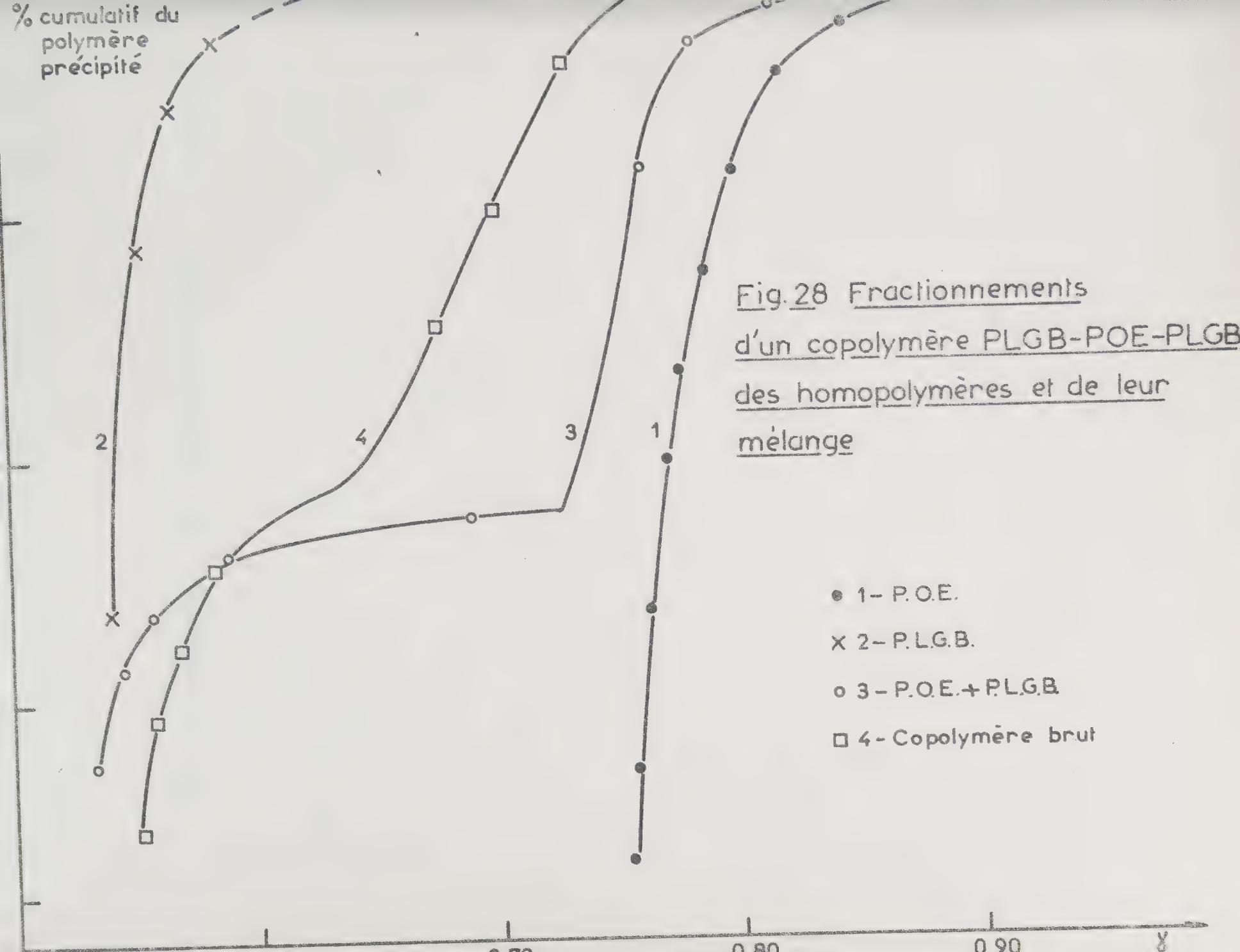


Fig. 28 Fractionnements d'un copolymère PLGB-POE-PLGB des homopolymères et de leur mélange

● 1 – P.O.E.

× 2 – P.L.G.B.

o 3 – P.O.E. + P.L.G.B.

□ 4 – Copolymère brut

Il semble donc bien que nous soyons en présence d'un mélange du copolymère et des deux homopolymères que les opérations de fractionnement n'ont que partiellement séparés. La composition de ce mélange serait telle que :

- fractions 1, 2, 3 et 4 : homopolypeptide : 38,54 %
- fractions 5, 6 et 7 . . : copolymère : 51,52 %
- fractions 8, 9 et 10 . : polyoxyéthylène homopolymère : 9,94%

Les dosages d'azote effectués sur le produit brut et sur chaque fraction confirment ces conclusions comme l'indique le Tableau 36.

Fractions	% N_2	$\overline{M}_{PLGB}$	$\overline{M}_{copolymère}$	PLGB %	Nature des fractions
1	6,47	-	-	100	Poly-L-glutamate de benzyle - homopolymère
2	6,45	-	-	100	
3	6,31	-	-	100	
4	6,39	-	-	100	
5	4,70	70 250	94 650	74,2	Copolymère
6	0,86	2 870	27 270	10,5	
7	0,50	1 030	25 430	4,0	
8	0	0	-	0	Polyoxyéthylène homopolymère
9	0	0	-	0	
10	0	0	-	0	
Copolymère brut	4,01	39 700	64 100	57,7	Copolymère brut

Tableau 36 - Dosage d'azote dans les copolymères séquencés PLGB - POE - PLGB

Ces résultats confirment ceux du fractionnement à savoir que ce sont les fractions 5, 6 et 7 qui contiennent le copolymère.

C - Absorption par l'urée et la thiourée des copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et du glutamate de benzyle

Avant de déterminer le résultat de l'absorption par l'urée du copolymère précédemment préparé et fractionné, nous apporterons d'une part quelques renseignements complémentaires concernant l'absorption du poly-L-glutamate de benzyle homopolymère et d'autre part nous verrons que le choix du solvant au sein duquel s'effectue la réaction est déterminant.

a) Rappel - Combinaison entre la thiourée et le poly-L-glutamate de benzyle

Si on agite 0,370 g de poly-L-glutamate de benzyle dissous dans 50 cm^3 de benzène avec 0,230 g de thiourée, on constate après 750 heures d'agitation que la solution benzénique ne contient plus de polymère. La combinaison obtenue est filtrée et séchée sous vide à 40°C. L'examen de sa température de fusion met hors de doute que l'on se trouve en présence d'une combinaison d'addition. Elle reste intacte à 184°C, point de fusion de la thiourée. A partir de 220°C, une fusion lente a lieu sans que l'on puisse en préciser nettement la fin.

Quand à l'urée elle ne se combine pas au poly-L-glutamate de benzyle, même après plusieurs mois d'agitation. Il n'en est pas de même pour les copolymères séquencés du glutamate de benzyle et de l'oxyde d'éthylène.

b) Choix du solvant dans la formation des combinaisons entre l'urée et les copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et du glutamate de benzyle

Si le benzène est un bon solvant du polyoxyéthylène, il dissout difficilement le poly-L-glutamate de benzyle, tandis que le dichloro-1,2 éthane est un bon solvant des deux types de séquences.

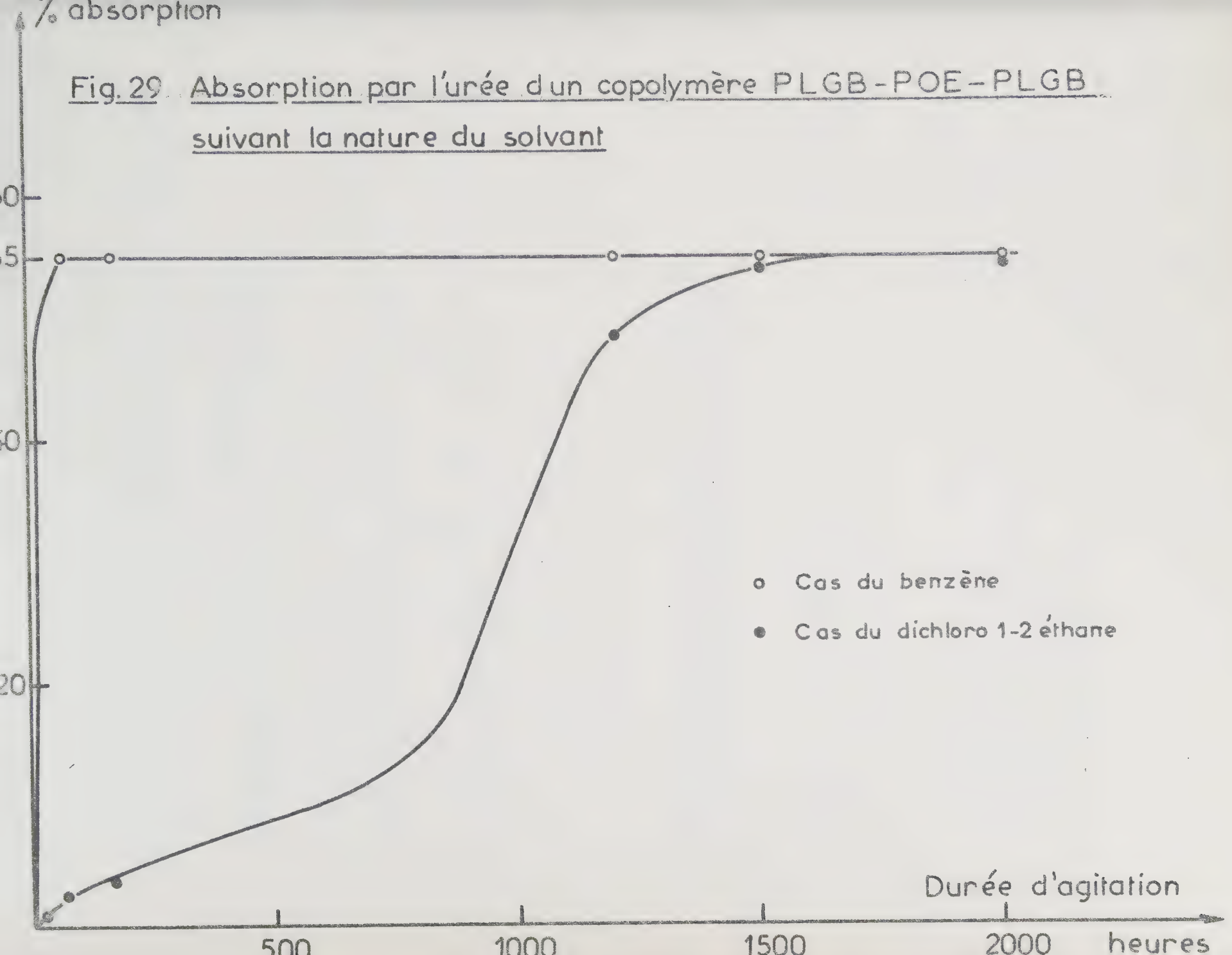
Afin de nous assurer que les produits obtenus sont comparables, nous avons effectué en employant les 2 solvants considérés une étude préliminaire de l'absorption par l'urée d'un copolymère exempt de poly-L-glutamate de benzyle homopolymère.

Sur le Tableau 37 sont consignés les résultats de ces mesures, ainsi que sur la Figure 29.

Durée d'agitation (en heures)	Taux d'absorption en g de copolymère pour 100 g d'urée	
	Benzène	Dichloro-1,2 éthane
24	55	1
70	55	2,5
170	55	3,5
1200	55	48,5
1500	55	54,5
2000	55	55,0

Tableau 37 - Absorption comparée dans le benzène et le dichloro-1,2 éthane d'un copolymère séquencé PLGB - POE - PLGB

Fig. 29 Absorption par l'urée d un copolymère PLGB-POE-PLGB suivant la nature du solvant



Ces résultats mettent en évidence une longue période d'induction lorsque le solvant est le dichloro-1,2 éthane.Il ne faut que 70 heures dans le cas du benzène pour atteindre un taux d'absorption de 55 % alors que 1500 heures au moins sont nécessaires pour atteindre le même résultat dans le cas du dichloro-1,2 éthane.

Il faut remarquer que ces résultats diffèrent de ceux que nous avons observés pour l'absorption par l'urée des polyoxyéthylènes; ces derniers sont plus énergiquement retenus dans le benzène que dans le dichloro-1,2 éthane.

c) Propriétés des combinaisons entre l'urée et les copolymères de l'oxyde d'éthylène et du glutamate de benzyle

L'étude des températures de fusion montre :

- deux fusions nettes à 138°C et à 152°C
- une fusion lente allant jusqu'à 250°C.

Or, les deux premiers points de fusion sont supérieurs à celui de l'urée pure (F = 132,7°C). Ce fait démontre que l'on se trouve bien en présence d'une combinaison.

Les diagrammes de Debye-Scherrer de ces combinaisons permettront, comme nous le verrons, de montrer qu'elles ont même réseau cristallin que celles obtenues avec les polyoxyéthylènes.

d) Absorption par l'urée du copolymère PLGB-POE-PLGB préparé et fractionné précédemment

Nous étudierons successivement l'absorption par l'urée du copolymère brut et celle des 10 fractions précédentes.

1) Absorption par l'urée du copolymère brut

Nous avons vu précédemment que le produit brut renferme :

- 38,54 % de poly-L-glutamate de benzyle homopolymère
- 51,52 % de copolymère
- 9,94 % de polyoxyéthylène homopolymère

Nous avons montré que le poly-L-glutamate de benzyle ne se combine pas à l'urée. Il résulte que 61,46 % du produit doivant donner une combinaison avec l'urée.

Le Tableau 38 indique dans les deux solvants précédents le taux limite d'absorption par l'urée de ce copolymère après plusieurs mois d'agitation (Copolymère + polyoxyéthylène homopolymère).

Solvant	Poids initial de copolymère en solution (en g)	Poids limite de copolymère combiné (en g)	% de copolymère absorbé
Dichloro-1,2 éthane	0,550	0,310	56,36
Benzène	0,510	0,320	62,74

Tableau 38 - Absorption par l'urée d'un copolymère brut PLGB - POE - PLGB

Ce résultat confirme avec une bonne précision ceux du fractionnement et montre, en particulier, que la séparation entre le polypeptide homopolymère et le copolymère (+ POE) est effective.

2) Absorption des fractions par l'urée

Afin de confirmer définitivement les résultats obtenus, nous avons étudié l'absorption par l'urée des 10 fractions précédentes. Elles ont été mises en solution dans le dichloro-1,2 éthane. A cette solution on a ajouté un excès d'urée.

Le Tableau 39 donne le résultat de l'absorption de ces fractions.

Fractions	Taux d'absorption en g pour 100 g d'urée	Conclusions
1	0	Polypeptide
2	0	
3	0	
4	0	
5	65,8	Copolymère
6	72,0	
7	42,0	
8	38,4	Polyoxyéthylène
9	?	
10	?	
Copolymère brut	56,4	Copolymère brut

Tableau 39 - Absorption par l'urée des fractions d'un copolymère PLGB - POE - PLGB

Les taux d'absorption observés confirment l'ensemble des résultats précédents :

- les fractions 1 à 4 renferment l'homopolypeptide puisque leur absorption est nulle.
- les fractions 5, 6 et 7 confirment qu'il s'agit d'une combinaison du copolymère puisque les taux

d'absorption sont largement supérieurs à celui du polyoxyéthylène homopolymère (40 %).

Ce dernier résultat avait déjà été mis en évidence avec les copolymères de l'oxyde d'éthylène et respectivement de l'oxyde de propylène et du styrène.

- les fractions 8, 9 et 10 qui ont des taux d'absorption comparables à ceux du polyoxyéthylène représentent donc vraisemblablement cet homopolymère, mais aucune mesure n'a pu être effectuée sur les fractions 9 et 10 en raison de leur faible poids comme l'indique le Tableau 37.

D - Conclusions

A la lumière de cette étude, il apparaît que l'absorption par l'urée d'un copolymère brut du type X-POE-X où X représente par exemple le poly-L-glutamate de benzyle permet de séparer le copolymère pur de ses homopolymères. En outre, la mesure du taux d'absorption de ses diverses fractions permet de caractériser la nature des espèces chimiques contenues dans le produit brut.

VI - DISCUSSION DES RESULTATS

L'étude des combinaisons de l'urée et des copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène avec respectivement l'oxyde de propylène, le styrène et le glutamate de benzyle met en évidence les faits remarquables suivants :

1) La combinaision se forme plus rapidement avec les copolymères séquencés qu'avec le polyoxyéthylène homopolymère.

2) La proportion de copolymère combiné est toujours nettement supérieure à celle que l'on observe lorsqu'il s'agit de l'homopolymère seul (40 g de polymère pour 100 g d'urée).

Nous allons comparer ces proportions, à celles que l'on peut calculer en supposant que l'urée n'est strictement combinée qu'à la seule séquence polyoxyéthylène des copolymères. Les valeurs en discussion sont portées sur les Tableaux 40 et 41.

Copolymères étudiés	$\overline{M}_{cop.}$	$\frac{\overline{M}_{POP}}{\overline{M}_{POE}}$	Taux limite théorique	Taux limite observé
A-B-A N°1	6 830	0,42	57,1	48,0
A-B-A N°2	4 375	0,66	66,6	50,0
A-B-A N°3	3 000	0,66	66,6	54,1
A-B-A N°4	1 500	4	160	0
Polyoxyéthylène homopolymère	-	-	40	40

Tableau 40 : Taux d'absorption limites des copolymères séquencés des oxydes d'éthylène et de propylène (type A-B-A)

Copolymères étudiés	$\overline{M}_{cop.}$	$\frac{\overline{M}_{PS}}{\overline{M}_{POE}}$	Taux limite théorique	Taux limite observé
A - B N° 1	12 700	1,04	81,9	52,9
A - B N° 2	16 500	2,30	132,0	113,1
A - B N° 3	35 000	2,50	140,0	64,0
A - B - A	18 000	1,00	80,0	76,3
Polyoxyéthylène homopolymère	-	-	40	40

Tableau 41 - Taux d'absorption limites des copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et du styrène

De ces Tableaux, il ressort que les taux d'absorption observés sont intermédiaires entre ceux observés pour l'absorption du polyoxyéthylène par l'urée et ceux que l'on calcule, comme il vient d'être dit.

Tout semble donc se passer comme si une partie de l'urée formait une combinaison avec une fraction notable des polymères liés à la séquence polyoxyéthylène.

Pour trancher cette question de nouveaux travaux seraient nécessaires. Il serait en particulier indispensable de préparer des copolymères séquencés exempts d'homopolymères et de longueurs de séquences bien déterminées.

VII - APPLICATIONS A L'ANALYSE IMMEDIATE

Les divers résultats précédents incitent à appliquer aux substances macromoléculaires, une méthode de séparation qui a déjà donné de remarquables résultats pour les molécules à chaînes courtes [6,20,74].

Nous avons éprouvé ce procédé de séparations pour les mélanges suivants :

1)Polyoxyéthylène (POE) et Polyoxypropylène (POP)

2) Polyoxypropylène (POP) et copolymère séquencé POE-POP-POE

3) Polystyrène (PS) et copolymère séquencé POE-PS-POE

4) Poly-L-glutamate de benzyle (PLGB) et copolymère séquencé PLGB-POE-PLGB

5) Mélange de copolymères séquencés de masses moléculaires moyennes différentes du type POE-POP-POE

Chacun de ces mélanges en solution benzénique est agité avec de l'urée ou de la thiourée pulvérisée .

Chaque essai a été poursuivi jusqu'à ce que la concentration de la solution résiduelle reste constante. Le Tableau 42 rend compte des résultats de ces expériences.

Le seul examen des chiffres précédents suffit à convaincre que l'effet de séparation souhaité est bieneffectif. Les faibles écarts de poids des produits isolés par rapport aux produits initiaux ($\pm$ 1 %) sont dus à la difficulté d'isoler les produits de manière quantitative.

Afin de lever toute ambiguïté, nous avons tenté de déterminer avec précision dans chaque cas la nature exacte du produit resté en solution.

Numérotation des expériences	Mélange étudié	Poids initial en solution (en g)	Nature de l'absorbant	Poids de l'absorbant (en g)	Volume de solvant (en cm^3)	Poids de polymère absorbé (en g)	Poids de polymère non absorbé (en g)
1	a) POE 6 900 b) POP 2 000	0,990 0,950	Thiourée	2,470	25	0,981	0,949
2	a) POE 1 530 b) POP 2 000	1,305 1,220	Thiourée	2,060	50	1,258	1,265
3	a) POP 2 000 b) Copolymère POE-POP-POE 2390-2050-2390	0,910 1,030	Thiourée	2,380	50	1,007	0,913
4	a) PS 10 000 b) Copolymère POE-PS - POE 4500-9000-4500	0,505 0,805	Thiourée	2,080	25	0,751	0,517
5	a) PLGB b) Copolymère PLGB-POE-PLGB	0,200 0,310	Urée	1,000	50	0,320	0,195
6	a) Copolymère POE-POP - POE 1310-1750-1310 b) Copolymère POE-POP -POE 150-1200-150	0,500 1,160	Urée	1,000	50	0,485	1,164

Tableau 42- Séparation de polymères à l'aide de l'urée et de la thiourée

1) Séparation du polyoxyéthylène (POE) et du polyoxypropylène (POP)

Nous avons confirmé les conclusions précédentes en déterminant par spectrographie infra-rouge , la nature du produit non combiné. La planche N° 4 montre que du mélange de ces deux polymères, seul subsiste en solution le polyoxypropylène. L'examen du spectre d'absorption infra-rouge du polymère non combiné révèle à 2990 cm^{-1} l'existence d'une bande étroite , caractéristique du groupement CH_3 . A 1450 cm^{-1} et à 1870 cm^{-1}, on note la présence de deux bandes caractérisant le groupe $C-CH_3$. La bande située à 1010 cm^{-1} est caractéristique du polyoxypropylène car elle se retrouve dans tous les dérivés du propane.

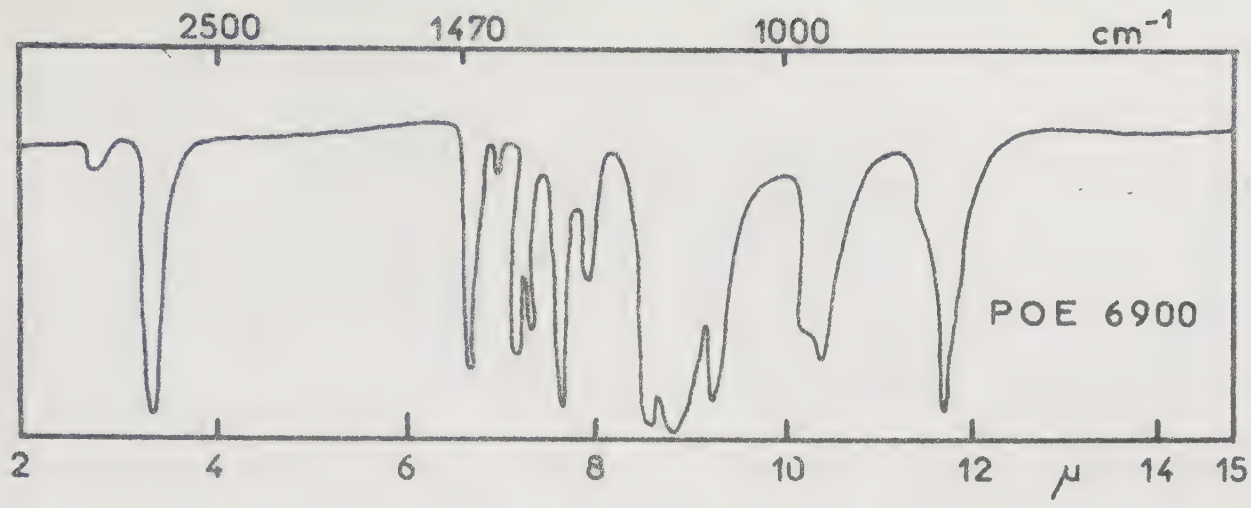
2) Séparation du polystyrène (PS) et du copolymère séquencé de l'oxyde d'éthylène et du styrène de type POE-PS-POE

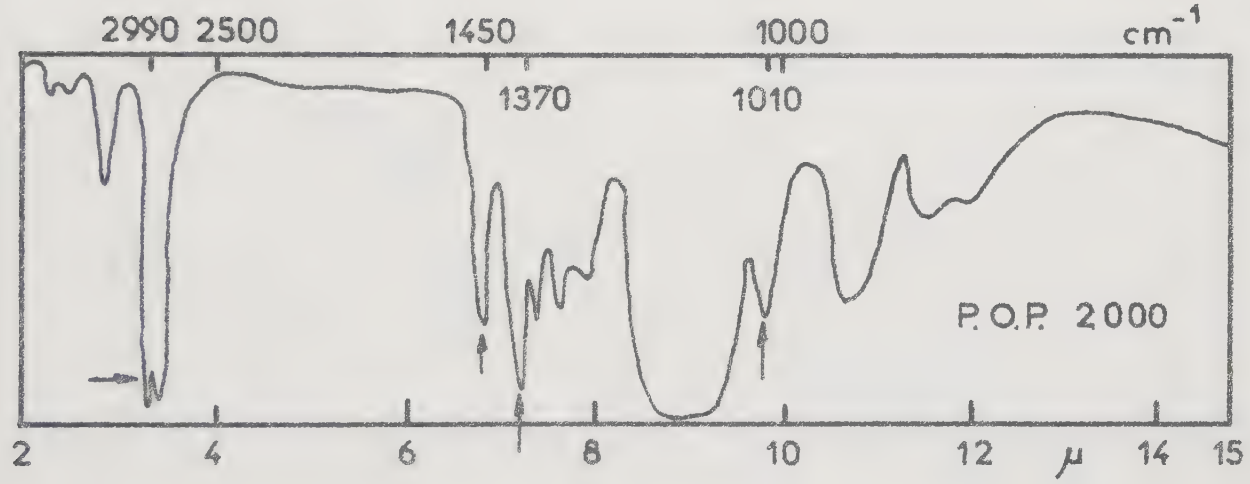
En procédant de façon identique, on constate sur la planche N° 5 qu'un copolymère séquencé POE-PS-POE est séparé de son homopolymère polystyrène. Sur le spectre correspondant au polymère non combiné, on retrouve celui du polystyrène, et on note en particulier l'absence des bandes des groupements OH et C-O-C caractéristiques du copolymère.

3) Séparation du poly-L-glutamate de benzyle (PLGB) et du copolymère séquencé de l'oxyde d'éthylène et du glutamate de benzyle de type PLGB-POE-PLGB

Nous avons précédemment étudié en détail cette séparation, qui est, rappelons-le, quantitative aussi bien dans le benzène que dans le dichloro-1,2 éthane.

Polymères avant absorption





Polymère non combiné

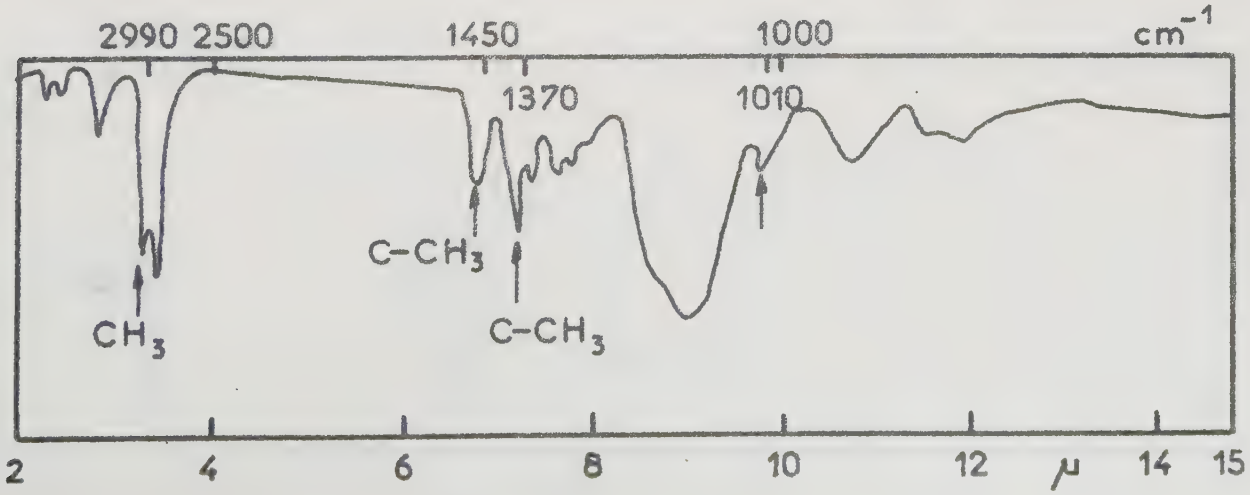
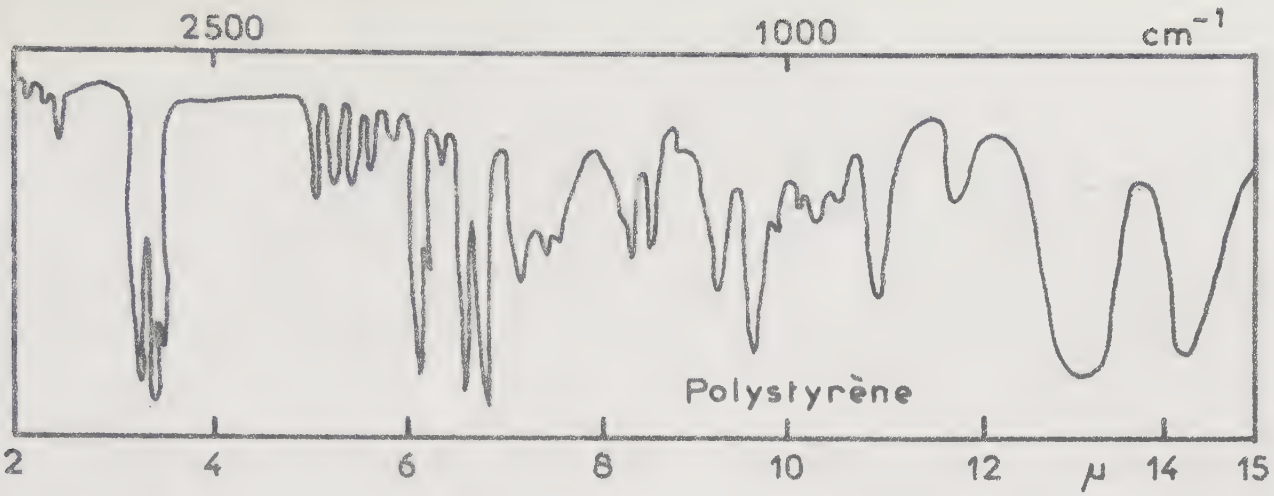
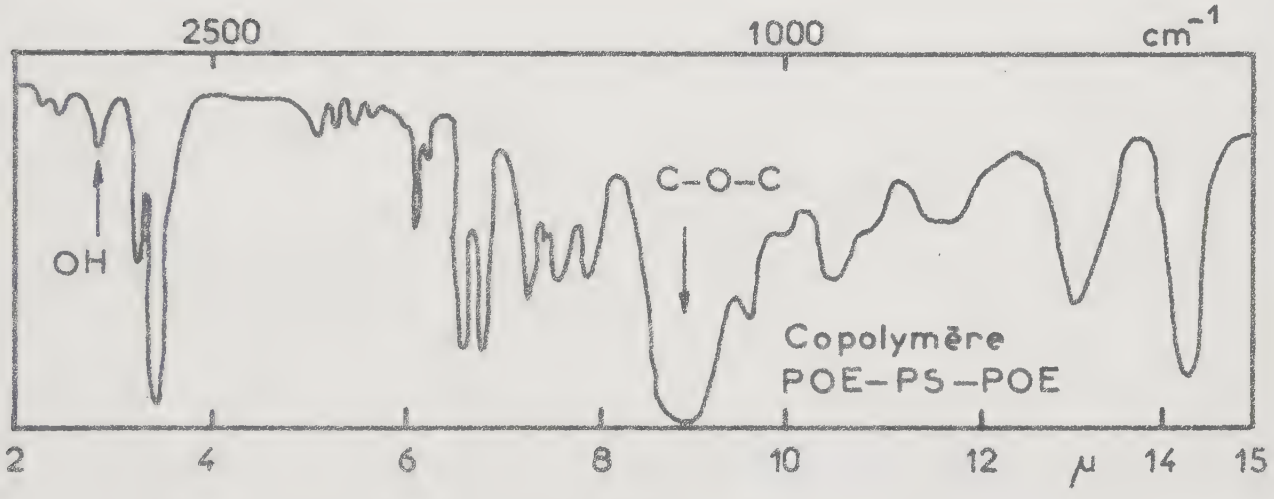


Planche 4

olymeres avant absorption





Polymère non combiné

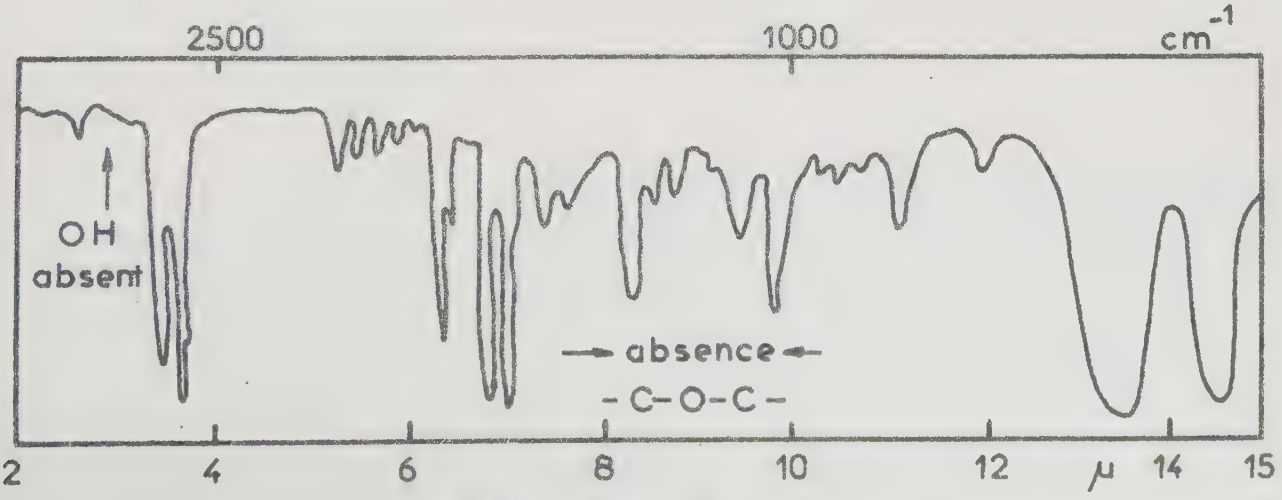


Planche 5

4) Séparation de deux copolymères séquencés de type POE-POP-POE dont la composition diffère

La spectrographie infra-rouge ne pouvant s'appliquer à ce cas particulier, nous avons fait appel à l'analyse élémentaire.

Copolymères constituants le mélange initial :

a) Copolymère POE-POP-POE (Pluronic P 66)

Masses moléculaires : 1 310 - 1 7 50 - 1 310

C : 56,74 % H : 9,79 %

b) Copolymère POE-POP-POE (Pluronic L 42)

Masses moléculaires : 150 - 1 200 - 150

C : 58,93 % H : 10,31 %

Produit resté en solution après absorption:

C : 58,64 % H : 10,17 %

L'examen de ces résultats montre que le copolymère séquencé renfermant peu de polyoxyéthylène (Pluronic L 42) reste en solution et que la séparation de son mélange avec le copolymère séquencé Pluronic P 66 est effective.

VIII - CONCLUSIONS

En tentant de sortir du cadre des polyoxyéthylènes et en étudiant l'absorption de polymères divers par l'urée et la thiourée nous avions un triple but :

- Rechercher des combinaisons d'addition nouvelles.
- Définir un mécanisme de formation propre à l'ensemble de ces composés.
- Effectuer des séparations fines entre polymères de natures, de propriétés ou de formules voisines.

Nous pensons avoir partiellement atteint ces trois objectifs :

1 - a) Parmi les polymères expérimentés, seul le poly-L-glutamate de benzyle se combine à la thiourée et ceci dans des proportions voisines de celles observées pour le polyoxyéthylène. Cet exemple de combinaison nouvelle devrait conduire à l'obtention d'une classe nouvelle de combinaisons d'addition de la thiourée avec des polymères de type peptidique.

b) L'absorption par l'urée, soit de polyoxyéthylènes encombrés à leurs extrémités par des groupements fonctionnels volumineux, soit de copolymères séquencés de types A-B, A-B-A ou B-A-B (A représentant la séquence polyoxyéthylène et B la séquence étrangère) conduisent à la formation de composés d'addition bien définis. Les taux d'absorption observés sont, dans tous les cas, supérieurs à celui atteint par le polyoxyéthylène initial.

2) Le fait que l'ensemble de ces polymères se combine à l'urée conduit à envisager un mécanisme dans lequel l'urée et le polymère participent à la formation commune d'un nouvel édifice cristallin.

En étudiant l'ensemble de ces combinaisons à l'aide de la diffraction des Rayons X, nous verrons en déterminant leur structure qu'il en est bien ainsi.

3) Les résultats précédents nous ont conduit corrélativement à effectuer un certain nombre de séparations qui ont permis en particulier la purification de divers copolymères séquencés. Afin de confirmer ces résultats, nous avons eu recours, dans chaque cas, soit à l'analyse infra-rouge, soit à l'analyse élémentaire des produits non combinés à l'urée ou à la thiourée.

* * *
* * * *

C H A P I T R E IV

"ETUDE PARTICULIERE DES COMPOSES D'ADDITION DE L'UREE ET DE LA THIOUREE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X "

INTRODUCTION

Le problème se pose maintenant, à l'échelle de l'atome, de la structure des composés d'addition, dont nous n'avons fait qu'une description macroscopique. En entreprenant, dès le début de ce travail, l'étude des diagrammes de Debye-Scherrer, nous pensions simplement vérifié que nos combinaisons avaient même réseau que les composés d'insertion classiques des hydrocarbures dans l'urée ou la thiourée. Rapidement, aussi bien la composition paradoxale de certains composés de la thiourée, que la position des raies sur les diagrammes de Debye-Scherrer, devaient nous convaincre que nous étions en présence de structures cristallines nouvelles.

Il faut distinguer :

- les combinaisons des homopolymères,
- les combinaisons de leurs dérivés et celles de leurs copolymères séquencés.

1) Combinaisons des homopolymères et de l'urée

La question a été rapidement tranchée dans le cas des combinaisons de l'urée et des polyesters linéaires qui ont fait l'objet des travaux de R. MAYER [45,46]. Les clichés de diffraction de Debye-Scherrer de ces combinaisons sont identiques à ceux des composés d'insertion classiques dont la structure avait été établie avec précision par W. SCHLENK [69-71], H.U.LENNE [42,43], H. CLAESEN [18] et surtout A.E. SMITH [79-81]. Tous ces auteurs ont mis en évidence une structure hexagonale "en canal" renfermant les molécules insérées à l'état de chaîne étirée, alors que le réseau de l'urée pure est quadratique. Notons ici que W. SCHLENK [72,73] signale des exceptions mais ne précise pas la nature du nouveau réseau cristallin.

Les recherches relatives à la structure cristalline des composés d'addition entre l'urée(ou la thiourée) et des macromolécules sont peu nombreuses.

En 1961, E.E. BAILEY et H.G. FRANCE [3] ont publié quelques diagrammes de diffraction relatifs aux combinaisons des polyoxyéthylènes de hauts poids moléculaires et de l'urée, mais ils n'apportent aucun commentaire sur la structure possible. En 1964, H. TADOKORO et ses collaborateurs [86], en vue de déterminer la structure des polyoxyéthylènes [85,87,88], ont isolé un monocristal de combinaison urée-polyoxyéthylène.Les résultats de ces auteurs concordent avec les nôtres, bien que notre étude n'ait porté que sur des diagrammes de poudre.

2) Combinaisons des dérivés des homopolymères et des copolymères séguencés avec l'urée

Les données relatives à la composition de ces produits sont rassemblées dans le Chapitre précédent.

Dans ce travail, après avoir vérifié que les distances réticulaires de l'urée et de la thiourée étaient en accord avec celles que l'on peut calculer à partir des formules mathématiques relatives aux réseaux propres à ces deux substances, nous avons déterminé successivement les distances réticulaires des composés d'insertion classiques, puis celles de toutes les combinaisons d'addition dont la préparation a été précédemment décrite.

I - DISPOSITIF DE RAYONS X ET MODE OPERATOIRE

Nous avons utilisé comme source de Rayons X, un générateur Philips PW 1010 opérant sous 30 kw et 22 mA. Un filtre de nickel placé à la sortie isole dans le faisceau de Rayons X le rayonnement K_α de longueur d'onde $\lambda = 1,5418$ Å

L'intérieur de la chambre du type Debye-Scherrer développe 360 mm sur 360 degrés. Chaque échantillon est exposé en général 10 heures à la température de 20°C.

L'urée et la thiourée, recristallisées dans l'eau et de points de fusion respectifs : 132,7°C et 184°C, ainsi que les différentes combinaisons, sont soigneusement séchées sous vide jusqu'à poids constant. Les produits finement pulvérisés sont placés dans des tubes capillaires de Lindemann à paroi mince (1/100 mm), que l'on scelle.

Afin de déterminer exactement les distances réticulaires à partir des diagrammes de Debye-Scherrer, les échantillons ont été mêlés à parties égales avec du chlorure de sodium.

Les raies de diffraction ont été repérées à l'aide d'une visionneuse munie d'un pied à coulisse gradué, donnant une précision de 2/100 de mm.

Les différentes intensités des raies de diffraction dans les divers diagrammes qui suivent seront caractérisées par les termes : très intense, intense, moyenne, faible, très faible, soupçonnable.

II - DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DE REFERENCE

a) Diagramme de Debye-Scherrer de l'urée

Nous n'avons pas comparé ce diagramme à ceux que l'on trouve dans la littérature mais vérifié que les distances réticulaires déduites de la position des raies de diffraction (diagramme 1) étaient en bon accord avec les dimensions connues de la maille cristallographique quadratique de l'urée.

N°	Intensité des raies	Distance mesurée entre 2 raies symétriques (en mm)	d^* expérimental (en $Å^{-1}$)	d^* calculé (en $Å^{-1}$)	Indexation quadratique h	k	l
1	-	-	-	0,177	1	0	0
2	Faible	37,56	0,211	0,212	0	0	1
3	Très intense	44,42	0,250	0,250	1	1	0
4	" "	49,16	0,276	0,276	1	0	1
5	" "	58,50	0,327	0,328	1	1	1
6	Moyenne	63,28	0,354	0,353	2	0	0
7	Intense	70,98	0,395	0,395	2	1	0
8	"	74,20	0,413	0,412	2	0	1
9	Moyenne	76,22	0,423	0,424	0	0	2
10	"	80,78	0,448	0,448	2	1	1

Tableau 43 - Structure quadratique de l'urée

Le Tableau 43 montre la très bonne concordance des valeurs expérimentales et calculées.

Les espacements réciproques d^* inverses des distances réticulaires d sont donnée par la formule :

$$d^* = \frac{1}{d} = \frac{1}{a}\left[h^2 + k^2 + l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right]^{1/2}$$

h, k, et l sont des entiers

a et c : paramètres de la maille quadratique sont d'après N. SKLAR [78] :

$a = 5,662 Å \pm 0,002 Å$
$c = 4,716 Å \pm 0,002 Å$

$\frac{c}{a}$ = (paramètre d'allongement de maille) = 0,835

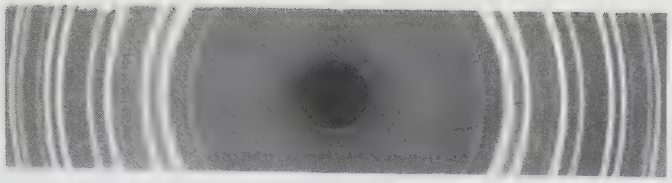


DIAGRAMME 1 :

UREE QUADRATIQUE

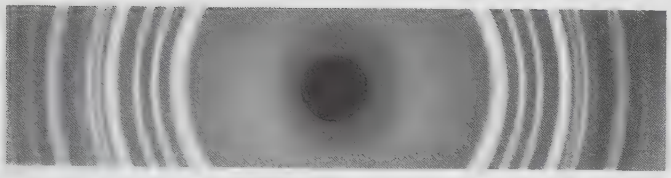


DIAGRAMME 2 :

THIOUREE ORTHORHOMBIQUE

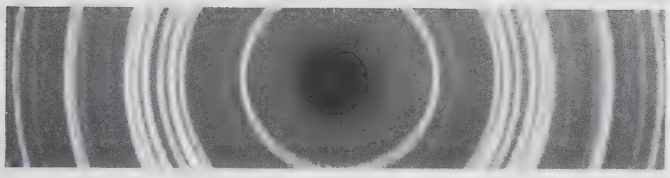


DIAGRAMME 3 :

COMBINAISON UREE-OCTADECANE NORMAL

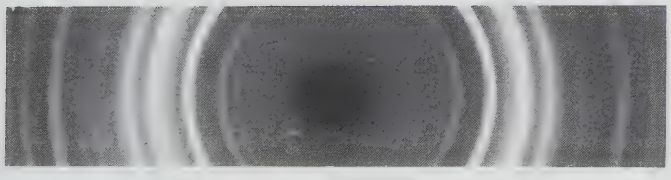


DIAGRAMME 4 :

POLYOXYETHYLENE MONOCLINIQUE

DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DE REFERENCE

(temps de pose : 10 heures)

N°	Intensité des raies	Distance mesurée entre 2 raies symétriques (en mm)	d^* expérimental (en $Å^{-1}$)	d^* calculé (en $Å^{-1}$)	Indexation orthorhombique h	k	l
1	Très faible	21,54	0,120	0,117	0	1	0
2				0,131	1	0	0
3				0,175	1	1	0
4				0,182	0	0	1
5	Faible	39,22	0,220	0,217	0	1	1
6	Intense	40,60	0,228	0,224	1	0	1
7	"	42,68	0,239	0,233	0	2	0
8	Très faible	44,90	0,252	0,253	1	1	1
9	Moyenne	47,48	0,266	0,261	2	0	0
10	Très faible	49,80	0,279	0,276	1	2	0
11	Moyenne	52,02	0,291	0,286	2	1	0
12	Très faible	53,54	0,300	0,295	0	2	1
13	" "	55,56	0,311	0,319	2	0	1
14	Intense	58,20	0,325	0,323	1	2	1
15	"	59,28	0,331				
16	Moyenne	61,84	0,345	0,340	2	1	1
17	"	64,00	0,357	0,350	2	2	0
18				0,351	0	3	0
19	Moyenne	66,68	0,372	0,365	0	0	2
20				0,374	1	3	0
21	Très faible	69,48	0,387	0,383	0	1	2
22				0,388	1	0	2
23				0,392	3	0	0
24				0,394	2	2	1
25				0,396	0	3	1
26	Moyenne	72,36	0,402	0,405	1	1	2
27	"	74,96	0,411	0,409	3	1	0

Tableau 44 - Structure orthorhombique de la thiourée

b) Diagramme de Debye-Scherrer de la thiourée

Nous avons de même comparé les valeurs expérimentales (diagramme 2) et celles calculées à partir de la formule :

$$d^{*} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}$$

valable pour la maille cristallographique orthorhombique de la thiourée. Les paramètres a, b et c sont :

a = 7,64 Å b = 8,54 Å c = 5,47 Å

Le Tableau 44 rend compte de la concordance entre les valeurs mesurées et calculées. Cette concordance est moins satisfaisante que pour l'urée; en particulier n'apparaissent pas sur le cliché, les premières raies de diffraction malgré nos tentatives de les obtenir en posant plus longtemps.

B - Diagramme de Debye-Scherrer de référence d'une combinaison d'addition entre l'urée quadratique et l'octadécane normal

La littérature signale de très nombreux exemples de préparation de composés d'insertion entre l'urée et les hydrocarbures linéaires, mais souvent les combinaisons obtenues sont d'une faible stabilité par suite de la volatilité de leur constituant paraffinique. Aussi nous sommes-nous adressé à une méthode décrite par A.E. SMITH [79-81] permettant d'obtenir par réaction de l'urée sur des paraffines des combinaisons cristallisées particulièrement stables. Cet auteur a préparé en vue d'étudier

sa structure cristallographique, une combinaison entre l'hexadécane normal et l'urée. Nous avons préparé un composé analogue en insérant l'octadécane normal ($C_{18}H_{38}$) dans l'urée. A une solution de 2,5 g d'urée dans 100 cm^3 d'alcool isopropylique portée à 60°C, nous avons ajouté à la même température une solution de 1 g d'octadécane normal dans 10 cm^3 de ce même solvant. En laissant refroidir lentement ce mélange, des cristaux se forment, que l'on isole après quelques heures.

Les distances réticulaires déterminées à partir du diagramme de Debye-Scherrer d'une telle combinaison (diagramme 3) sont comparées dans le Tableau 45 avec celles calculées à partir

N°	Intensité des raies	Distance mesurée entre 2 raies symétriques (en mm)	d^* expérimental (en A^{-1})	d^* calculé (en A^{-1})	Indexation hexagonale h	k	l
1				0,091	0	0	1
2	Intense	24,52	0,139	0,140	1	0	0
3	Faible	29,50	0,166	0,166	1	0	1
4				0,182	0	0	2
5	Intense	40,52	0,227	0,229	1	0	2
6	Très intense	43,18	0,242	0,243	1	1	0
7	Intense	46,08	0,259	0,258	1	1	1
8				0,273	0	0	3
9	Intense	50,00	0,280	0,280	2	0	0
10	"	52,44	0,294	0,294	2	0	1
11				0,303	1	1	1
12	Intense	54,60	0,306	0,304	1	0	3
13	Faible	59,72	0,334	0,334	2	0	2
14	"	63,10	0,352				
15	"	65,44	0,365	0,364	0	0	4
16				0,371	2	1	0
17	Moyenne	68,60	0,381	0,381	2	1	1
18	"	68,78	0,388	0,390	2	0	3
19				0,402	3	0	0
20	Faible	74,30	0,413	0,411	2	1	1
21	"	75,40	0,418				
22	Moyenne	78,78	0,437	0,442	3	0	1
23				0,455	0	0	5
24	Intense	82,90	0,458	0,459	2	0	4

Tableau 45 - Structure hexagonale de la combinaison d'insertion entre l'urée et l'octadécane normal

de la formule relative au système hexagonal :

$$d^{*} = \frac{1}{a}\left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right]^{1/2}$$

Les paramètres a et c de ce système sont d'après A.E.SMITH[79-81]

$$a = 8,230\ \text{Å} \pm 0,004 \qquad c = 11,005\ \text{Å} \pm 0,005\ \text{Å}$$

et le paramètre d'allongement de la maille st : $\frac{c}{a} = 1,337$.

La lecture du Tableau 45 confirme que le produit de la réaction décrite précédemment a bien la structure hexagonale attendue.

Il faut signaler ici la remarquable stabilité de ce composé. Il fournit, en effet, après une durée de deux ans, le même diagramme de Debye-Scherrer, correspondant à la maille hexagonale.

Nous rappellerons succinctement les principales caractéristiques de cette structure, décrite en particulier par F. CRAMER [19], A.E. SMITH [79-81] et L.C. FETTERLY [28].

Le réseau des combinaisons d'addition de l'urée se présente sous forme d'un ensemble de canaux hexagonaux parallèles dans lesquels s'insèrent des molécules etrangères. La maille élémentaire du réseau appartient au système hexagonal et ses paramètres cristallographiques déterminés avec précision par A.E. SMITH [79-81] sont :

$$a = 8,230\ \text{Å} \pm 0,004\ \text{Å} \qquad c = 11,005\ \text{Å} \pm 0,005\ \text{Å}$$

c représente, comme l'indique la Figure 30, la dimension de la maille suivant l'axe senaire du canal et a la distance entre deux faces opposées dans un plan perpendiculaire à cet axe.

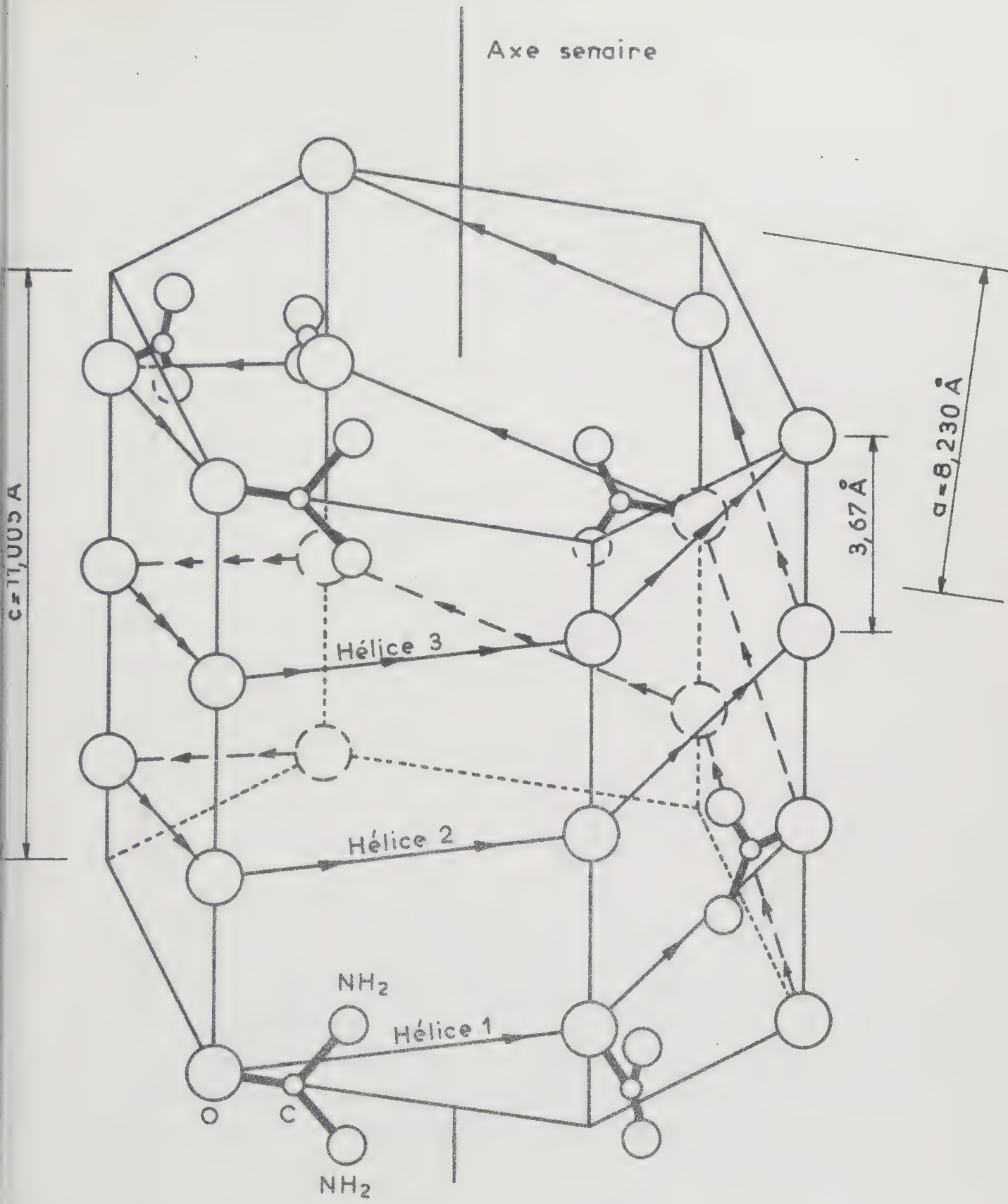


Fig. 30 Représentation de la structure hexagonale des combinaisons d'insertion de l'urée

Les atomes d'oxygène de l'urée sont disposés sur les arêtes du prisme hexagonal de la maille et les groupements $=C<^{NH_2}_{NH_2}$ occupent les faces du prisme.

Le long d'une arête, les molécules d'urée sont placées dans des plans faisant entre eux un angle de 120°.

Les atomes d'oxygène placés sur les arêtes sont distants de 3,67 Å. Ils sont au nombre de 21 pour une maille élémentaire donnée et se classent en deux catégories.

a) 6 atomes sont placés à certains sommets de la maille,

b) 15 atomes sont disposés le long des arêtes en dehors des sommets.

Chaque molécule d'urée dont l'atome d'oxygène est au sommet d'un prisme appartient simultanément à 6 prismes. Cette répartition fait correspondre une molécule d'urée à la maille considérée.

Les 15 autres molécules d'urée dont les atomes respectifs d'oxygène se situent le long des arêtes, appartiennent chacune à 3 prismes. On en déduit que 5 molécules d'urée supplémentaires appartiennent également à la maille élémentaire.

Des considérations précédentes, il ressort que 6 molécules d'urée sont contenues dans une maille élémentaire. Elles sont disposées sur 3 spirales perpendiculairement à l'axe senaire et déterminent un canal de 4,75 Å dans lequel peuvent venir se loger les molécules qui se combinent. C'est la raison pour laquelle les molécules d'hydrocarbures ramifiés dont la section de Van der Waals présente un diamètre supérieur à 4,75 Å, ne forment pas de composé d'addition avec l'urée.

C - Diagramme de Debye-Scherrer des polyoxyéthylènes

De nombreux auteurs se sont penchés sur la structure cristallographique de cette macromolécule. Tous ont déterminé une maille monoclinique pour le polyoxyéthylène, mais ils divergent notablement sur la valeur à donner aux paramètres cristallographiques. E. SAUTER [60] le premier dès 1933, donna une idée précise de cette maille. J. R. RICHARDS [65] montra que les paramètres de la maille élémentaire monoclinique du polyoxyéthylène étaient les suivants :

$$a = 8,03 \text{ Å} \pm 0,06 \text{ Å}$$
$$b = 13,09 \text{ Å} \pm 0,06 \text{ Å}$$
$$c = 19,52 \text{ Å} \pm 0,13 \text{ Å}$$
$$\beta = 125°08' \pm 22'$$

Rappelons que la formule relative au système monoclinique est :

$$d^{*2} = \left(\frac{1}{d}\right)^2 = \frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + 2\frac{hl}{ac}\cos\beta}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}$$

β représentant l'angle des plans (001) et (100)

Plus récemment encore, H. TADOKORO et ses collaborateurs [85,87,88] trouvent pour les paramètres de la maille :

$$a = 8,16 \text{ Å}$$
$$b = 12,99 \text{ Å}$$
$$c = 19,30 \text{ Å}$$
$$\beta = 126°05'$$

Sur le Tableau 46 nous avons porté en regard de l'intensité relative des raies présentes sur le cliché (diagramme 4), les valeurs expérimentales des distances réticulaires d ainsi que de leurs inverses d^* pour un polyoxyéthylène de masse moléculaire moyenne $\overline{M}_v$ = 1 530.

N°	Intensité des raies	Distance mesurée entre 2 raies symétriques (en mm)	Valeurs expérimentales	
			d^*	d
1	Faible	27,28	0,154	6,50
2	Moyenne	30,36	0,171	5,84
3	Très intense	39,24	0,221	4,53
4	Faible	43,38	0,244	4,10
5	"	45,34	0,254	3,92
6	Très intense	47,48	0,266	3,75
7	Moyenne	53,72	0,301	3,32
8	"	54,74	0,307	3,26
9	Faible	56,94	0,319	3,14
10	"	62,80	0,351	2,85
11	"	68,08	0,380	2,63
12	Moyenne	72,30	0,402	2,49
13	"	73,50	0,409	2,45

Tableau 46 - Structure monoclinique du polyoxyéthylène

III - DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES COMBINAISONS DE L'UREE AVEC LES POLYOXYETHYLENES, LEURS DERIVES ET LEURS COPOLYMERES SEQUENCES

A - Diagramme de Debye-Scherrer des combinaisons de l'urée et des polyoxyéthylènes

Nous avons précédemment montré que, dans la majorité des cas, la valeur limite de 40 g de polyoyxéthylène pour 100 g

d'urée était atteinte quelle que soit la masse moléculaire moyenne du polymère. L'ensemble de ces combinaisons saturées a été exposé à la source de Rayons X dans les conditions et avec les précautions décrites précédemment. La comparaison précise, sur un même diagramme des espacements des raies attribuables respectivement à la combinaison et au chlorure de sodium de référence, conduit à une valeur très sûre des distances réticulaires.

La comparaison des diagrammes 5 et 6 relatifs aux combinaisons de l'urée avec reepectivement un polyoxyéthylène de faible masse moléculaire ($\overline{M}_v$ = 1 530) et un polymère de haut poids moléculaire ($\overline{M}_v$ = 830 000) révèle l'existence d'une maille identique, dans les deux cas. Leurs diagrammes de diffraction ne correspondent ni à l'urée quadratique (diagramme 8) ni au polymère pur (diagramme 9) et sont tout à fait distincts de celui des combinaisons d'insertion classiques de l'urée (diagramme 7).

Il apparaît donc que nous sommes en présence d'une structure cristalline nouvelle que nous allons tenter de caractériser.

A l'aide des abaques de C.W. BUNN [14], nous avons effectué une première vérification qui montre que les raies des diagrammes des combinaisons Urée-polyoxyéthylène correspondent à un système hexagonal dont le paramètre d'allongement de maille $\frac{c}{a}$ aurait une valeur très voisine de 0,87; ce fait permet alors l'indexation des raies.

Sur le Tableau 47, nous avons porté les valeurs expérimentales des distances réticulaires dans les 2 cas considérés. Les seules raies excédentaires sont celles du chlorure de sodium de référence ainsi que celles très faibles d'un léger excès d'urée non combinée au polymère.

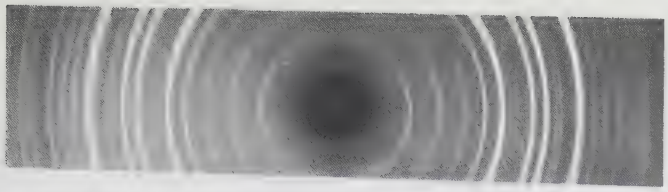


DIAGRAMME 5 :

COMBINAISON UREE-P.O.E. 1530

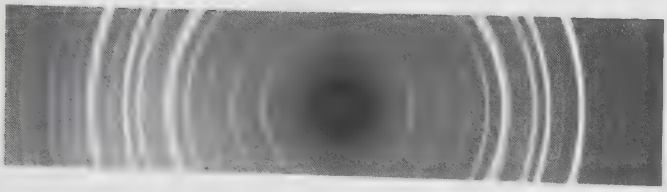


DIAGRAMME 6 :

COMBINAISON UREE-P.O.E.830.000

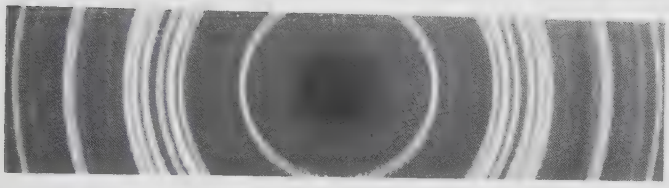


DIAGRAMME 7 :

COMBINAISON UREE-OCTADECANE NORMAL

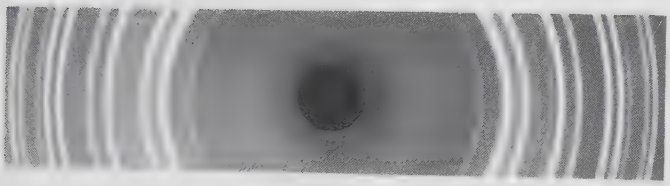


DIAGRAMME 8 :

UREE QUADRATIQUE

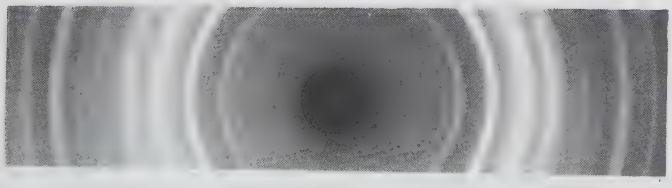


DIAGRAMME 9 :

POLYOXYETHYLENE MONOCLINIQUE

DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER
DES COMBINAISONS DE L'UREE ET DES POLYOXYETHYLENES.
(Temps de pose : 10 à 12 heures)

Combinaison Urée-POE 2000		Combinaison Urée-WSR 301		Indexation hexagonale			Raies excédentaires	
$l^{(a)}$ (en mm)	$d^{(b)}$ (Å)	$l^{(a)}$ (en mm)	$d^{(b)}$ (Å)	h	k	l	NaCl	Urée
19,29	9,16	19,39	9,12	0	0	1		
				1	0	0		
27,17	6,52	27,18	6,52	1	0	1		
33,62	5,27	33,71	5,26	1	1	0		
38,85	4,57	38,88	4,57	0	0	2		
				1	1	1		
				2	0	0		
43,32	4,10	43,42	4,09	1	0	2		
		44,16	4,03	2	0	1		
44,56	3,98	44,86	3,96					4,00 (110)
49,62	3,59	49,32	3,61					3,62 (101)
51,07	3,49	51,03	3,49	1	1	2		
51,94	3,43	51,76	3,44	2	1	0		
54,77	3,25	54,77	3,25	2	0	2		
54,77	3,25	54,29	3,25				3,25 (111)	
				2	1	1		
57,64	3,10	57,24	3,10	0	0	3		
		58,42	3,06					3,05 (111)
58,82	3,04	58,80	3,04	3	0	0		
61,82	2,89	61,80	2,89	1	0	3		
		63,20	2,83					2,83 (200)
63,44	2,83	63,53	2,83				2,82 (200)	
				3	0	1		
64,67	2,77	64,60	2,77	2	1	2		
67,06	2,67	67,05	2,65	1	1	3		
68,04	2,63	68,12	2,63	2	2	0		
70,10	2,56	69,96	2,57	2	0	3		
		70,86	2,53					2,53 (210)
70,88	2,53	70,97	2,53	3	0	2		
		71,36	2,52	2	2	1		
				3	1	0		
		73,68	2,44	3	1	1		
73,58	2,40	74,38	2,42					2,43 (201)
78,43	2,30	78,44	2,30	0	0	4		
				2	1	3		
				2	2	2		
80,30	2,24	79,90	2,26	4	0	0		
81,44	2,21	81,35	2,22	1	0	4		

(a) distance entre 2 raies symétriques
(b) distance réticulaire

Tableau 47 - Structure des combinaisons hexagonales Urée-polyoxyéthylène

A partir des distances réticulaires obtenues par un certain nombre de plans privilégiés, on peut déterminer comme l'indique le Tableau 48 la valeur des paramètres a et c.

Si dans la formule fondamentale relative à la maille hexagonale :

$$d = \frac{a}{\frac{4}{3}\left[(h^2+k^2+hk) + l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right]^{1/2}}$$

on prend d'une part $h = k = 0$ et d'autre part $l = 0$, on trouve :

$$c = ld \qquad \text{et} \qquad a = 2/\sqrt{3}\ (h^2+k^2+hk)^{1/2}\ d$$

On obtient ainsi une valeur très approchée des paramètres a et c en faisant la moyenne des résultats obtenus. Celle-ci est alors confirmée par le calcul du paramètre d'allongement de maille $\frac{c}{a}$ à partir de la valeur d'un grand nombre de distances réticulaires quelconques prises deux à deux : d_{hkl} et d_{pqr}.

On trouve en effet :

$$\left(\frac{c}{a}\right)^2 = \frac{\left(\frac{d_{hkl}}{d_{pqr}}\right)^2 l^2 - r^2}{\frac{4}{3}\ (p^2+q^2+pq)\left(\frac{d_{hkl}}{d_{pqr}}\right)^2 (h^2+k^2+hk)}$$

On détermine ainsi pour les paramètres a et c des valeurs plus précises que si elles n'avaient été déduites que des seules premières raies des diagrammes (Tableau 48).

Type de composés	Valeurs de c				Valeurs de a				$\frac{c}{a}$	$\frac{c}{a}$ moyen donné par l'ensemble des raies du diagramme
	h	k	l	c° (en Å)	c moyen	h	k	l	a° (en Å)	a moyen		
Combinaison Urée - POE -1530	0	0	1	9,16	9,20	1	1	0	10,54	10,52	0,875	0,873
	0	0	2	9,14		2	1	0	10,48			
	0	0	3	9,30		3	0	0	10,53			
	0	0	4	9,20		2	2	0	10,52			
Combinaison Urée-POE 830 000	0	0	1	9,12	9,19	1	1	0	10,52	10,54	0,874	0,872
	0	0	2	9,14		2	1	0	10,51			
	0	0	3	9,30		3	0	0	10,53			
	0	0	4	9,20		2	2	0	10,52			

Tableau 48 - Valeurs des paramètres a et c dans les combinaisons hexagonales Urée-polyoxyéthylène

Pendant le temps que s'élaborait ce travail, H. TADOKORO et ses collaborateurs [80] étudièrent la structure des combinaisons entre l'urée et le polyoxyéthylène sur un monocristal qu'ils purent isoler. Selon ces auteurs, la maille hexagonale de la combinaison est telle que :

$$a = 10,43 \text{ Å} \qquad \frac{c}{a} = 0,874$$
$$c = 9,12 \text{ Å}$$

Remarquons que les valeurs des paramètres a et c sont légèrement inférieures à celles que nous avons déterminées précédemment mais que le paramètre d'allongement de maille $\frac{c}{a}$ est en très bon accord avec nos résultats.

Ces auteurs avaient pour but le contrôle de l'hypothèse émise par F.E. BAILEY et H.G. FRANCE [3] d'une véritable insertion des molécules de polyoxyéthylène étirées en zig-zag plan à la façon des molécules de paraffine, dans les canaux offerts par l'urée dans les combinaisons d'insertion classiques.

H. TADOKORO et ses collaborateurs [80] pensent mettre en évidence des différences fondamentales de propriétés cristallographiques entre les deux types de combinaisons de l'urée. Ils établirent en particulier que le polyoxyéthylène conservait dans ces dernières combinaisons une configuration hélicoïdale très voisine de celle qu'il occupe à l'état cristallisé.

La mise en évidence de ce dernier fait suffit à lui seul à rejeter l'hypothèse de l'insertion.

B - Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons entre l'urée et les copolymères séquencés renfermant au moins une séquence polyoxyéthylène

Nous avons précédemment étudié la formation de composés d'addition entre l'urée et les copolymères séquencés de types suivants :

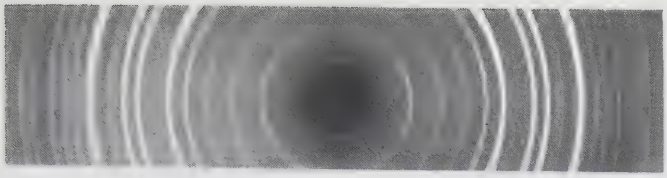


DIAGRAMME 10 :

COMBINAISON UREE - P.O.E.

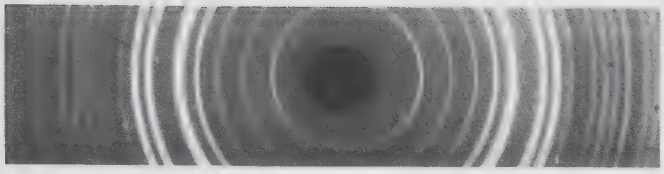


DIAGRAMME 11 :

COMBINAISON UREE-COPOLYMERE P.O.E.-P.O.P.-P.O.E.

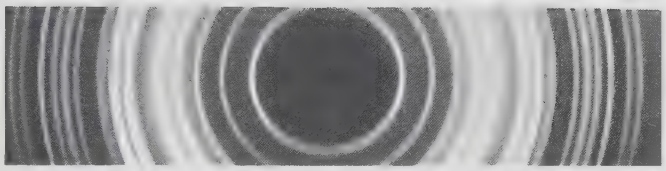


DIAGRAMME 12 :

COMBINAISON UREE-COPOLYMERE P.O.E.-P.S.-P.O.E.

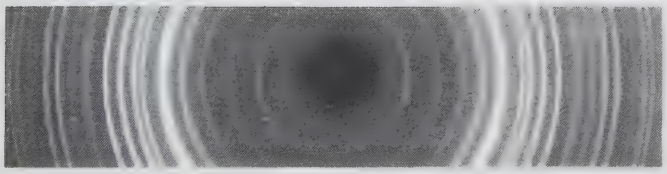


DIAGRAMME 13 :

COMBINAISON UREE-COPOLYMERE P.L.G.B.-P.O.E.-P.L.G.B.

DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES COMBINAISONS DE L'UREE ET DE COPOLYMERES SEQUENCES RENFERMANT AU MOINS UNE SEQUENCE POLYOXYETHYLENE.

(Temps de pose : 10 heures)

- tvpe A-B : Polyoxyéthylène-polystyrène
- type A-B-A :- Polyoxyéthylène-polyoxypropylène-polyoxyéthylène
  :- Polyoxyéthylène-polystyrène--polyoxyéthylène
- type B-A-B : Poly-L-glutamate de benzyle-polyoxyéthylène-poly-L-glutamate de benzyle

Leur absorption par l'urée a montré que la position centrale ou externe des séquences polyoxyéthylène ne gêne pas la formation de la combinaison.

L'étude par diffraction des Rayons X des 4 combinaisons précédentes montre :

- que les diagrammes de Debye-Scherrer sont identiques entre eux,
- que ces diagrammes sont de plus identiques à celui obtenu à partir de l'urée et de l'homopolymère polyoxyéthylène et dont nous venons de donner les paramètres cristallographiques (a = 10,52 Å, c = 9,20 Å $\frac{c}{a}$ = 0,875).

La comparaison des diagrammes 10,11, 12 et 13 révèle l'unité de cette structure.

C - Diagramme de Debye-Scherrer des combinaisons de l'urée et des dérivés fonctionnels des polyoxyéthylène

Pour les raisons développées précédemment, nous avons été amené à étudier le comportement vis-à-vis de l'urée de polyoxyéthylènes munis en bout de chaîne de groupements fonctionnels présentant un encombrement de plus en plus important.

a) Diagramme de Debye-Scherrer des combinaisons esters benzoïques-urée

Les esters benzoïques, dont l'absorption par l'urée est décrite dans le Chapitre précédent, donnent le même dia-

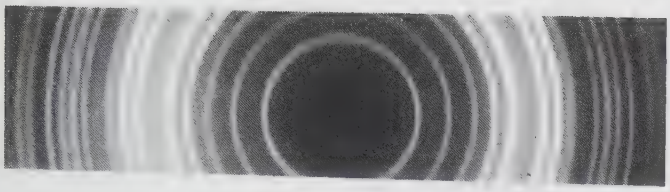


DIAGRAMME 14 :

COMBINAISON UREE-ESTER BENZOIQUE DE P.O.E.

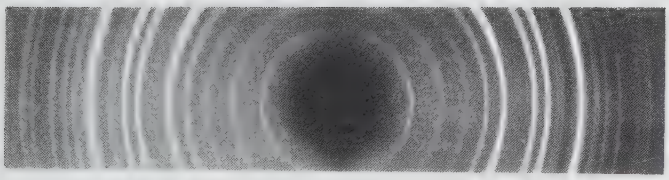


DIAGRAMME 15 :

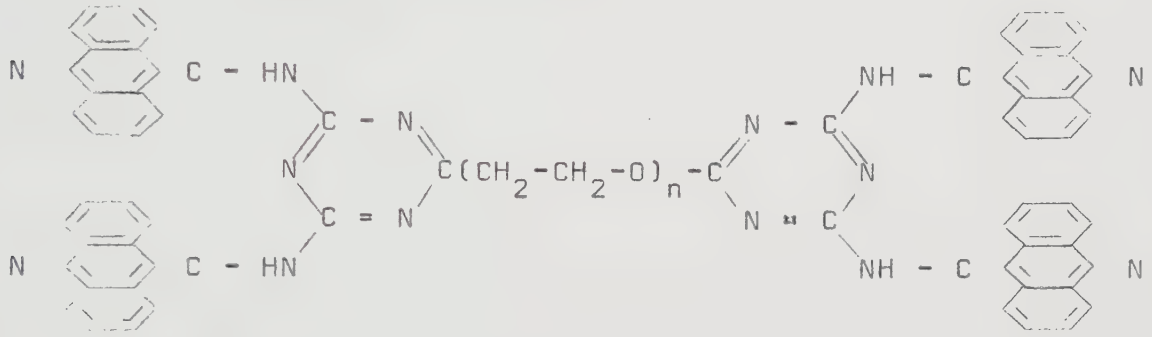
COMBINAISON UREE-P.O.E.

IAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES COMBINAISONS DE L'UREE ET DES ESTERS BENZOIQUES.

gramme de Debye-Scherrer que le polyoxyéthylène initial. La comparaison des diagrammes 14 et 15 révèle que ces deux composés d'addition correspondent à la même maille hexagonale.

b) Diagramme de Debye-Scherrer des combinaisons urée-polyoxyéthylène encombré

Nous rappellerons que nous avons expérimenté un échantillon dérivant d'un polyoxyéthylène ($\overline{M}_p$ # 10 000) et de l'amino- 9 acridine de formule :



Ce polymère insoluble a été, comme nous l'avons vu précédemment, intégré à l'urée par broyage.

Les progrès de la réaction sont suivis en prenant les clichés de Debye-Scherrer des poudres obtenues après des durées de broyage de plus en plus grandes et en comparanat ces diagrammes à ceux obtenus par les méthodes précédentes. Nous avons évalué à environ 6 heures la durée de broyage nécessaire à une réaction complète. Nous avons naturellement vérifié par des essais préliminaires que cette durée de broyage n'affectait en aucune façon l'intégrité des deux réactifs nroyés séparément.

Les diagrammes 16 et 17 montrent qu'après cette durée, la combinaison obtenue se classe bien dans la famille des combinaisons hexagonales de l'urée et des polyoxyéthylènes.

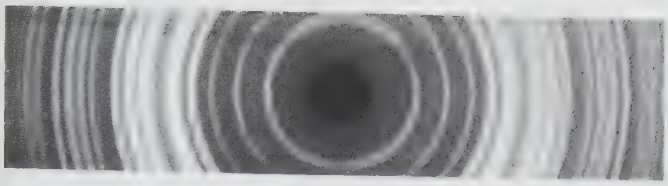


DIAGRAMME 16 :

COMBINAISON UREE-P.O.E. ENCOMBRE PAR L'AMINO-9-ACRIDINE
(Broyage)

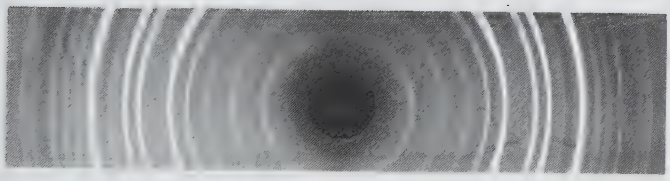


DIAGRAMME 17 :

COMBINAISON UREE-P.O.E.
(voie classique)

AGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DE L'UREE ET DES POLYOXYETHYLENES ENCOMBRES.

(Temps de pose : 10 à 12 heures).

L'application de cette technique ne se limite pas au seul cas précédent. Le diagramme 21 montre en effet que la structure du composé d'addition obtenu par broyage d'un polyoxyéthylène pur et de l'urée reste celle des combinaisons obtenues par réaction entre le polymère dissous et l'urée solide (diagramme 18). Par ailleurs, l'examen des diagrammes 19 et 20 se rapportant respectivement à la coprécipitation des réactifs en milieu homogène et à sa variante par extraction de l'urée au Soxhlet, permet de conclure que quel que soit le mode de préparation utilisé, les combinaisons obtenues possèdent toujours la même structure cristalline.

Nous rappellerons que les paramètres cristallographiques de cette maille hexagonale sont :

$$a = 10{,}52 \text{ Å} \qquad c = 9{,}20 \text{ Å}$$

$$\frac{c}{a} = 0{,}875$$

Les combinaisons entre l'urée et les polyoxyéthylènes et leurs dérivés ont donc une structure propre caractéristique de ce type de composés.

Nous nous sommes alors demandé si les combinaisons classiques d'insertion d'hydrocarbures ou de polyesters dans les canaux de l'urée n'étaient pas également susceptibles de se former par broyage des deux constituants. Nous avons expérimenté les composés suivants :

- l'octadécane normal
- le dibromo-1,10 décane
- la paraffine du commerce riche en hydrocarbures en C_{25} et C_{26}
- la polysébaçate d'hexaméthylène glycol

La comparaison des diagrammes 22, 23, 24 et 25 montre que tous ces composés, broyés avec de l'urée pendant une durée

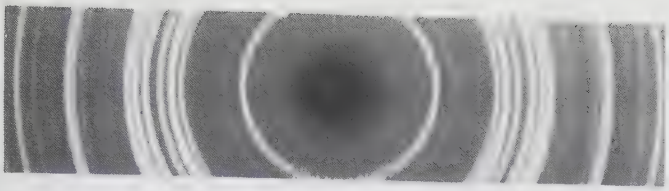


DIAGRAMME 22 :

COMBINAISON UREE-OCTADECANE NORMAL (Voie classique)

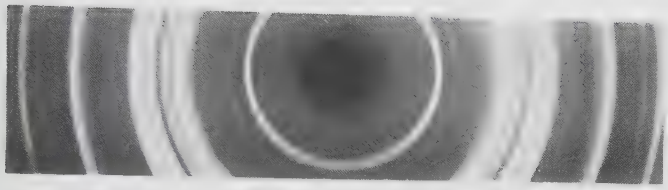


DIAGRAMME 23 :

COMBINAISON UREE-OCTADECANE NORMAL (Broyage)

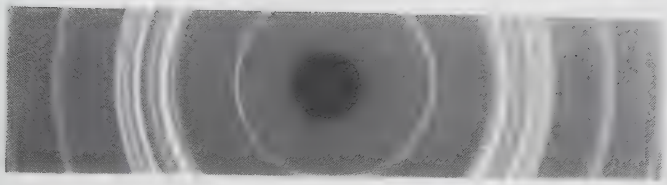


DIAGRAMME 24 :

COMBINAISON UREE-PARAFFINE (Broyage)

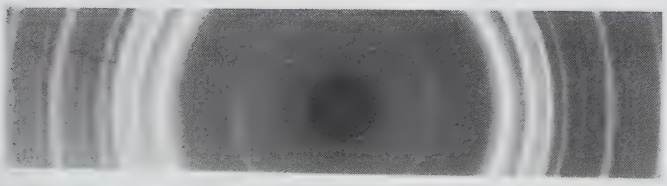


DIAGRAMME 25 :

COMBINAISON UREE-POLYSEBACATE D'HEXAMETHYLENE GLYCOL (Broyage)

DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES COMBINAISONS D'ADDITION OBTENUES PAR BROYAGE ENTRE L'UREE ET LES HYDROCARBURES LINEAIRES OU LES POLYESTERS.

(Temps de pose : 15 heures)

convenable,se classent bien dans la catégorie des combinaisons classiques d'insertion des hydrocarbures dans l'urée , de paramètres :

$$a = 8{,}230\ \text{Å} \qquad C = 11{,}005\ \text{Å}$$

$$\frac{c}{a} = 1{,}337$$

D - Dicussion des résultats

1) Si les renseignements que nous avons tirés des diagrammes de Debye-Scherrer sont moins complets que ceux fournis par des clichés de monocristaux ou de fibres,ils permettent de s'assurer que l'ensemble des combinaisons de l'urée avec les polyoxyéthylènes, leurs dérivés fonctionnels ou leurs copolymères, forme une famille homogène de structure hexagonale caractéristique et nouvelle.

De l'examen de ces clichés, il ressort, en effet, que toutes les combinaisons de ce type correspondent à la même maille élémentaire hexagonale quels que soient :

a) la masse moléculaire moyenne du polyoxyéthylène combiné ($\overline{M}_p$ variant entre 10^3 et 10^6)

b) le mode de formation de la combinaison : les clichés de Debye-Scherrer sont identiques lorsqu'on a saturé de l'urée par une solution de polymère, lorsqu'on effectue un broyage intime et prolongé des constituants, ou lorsque les solutions d'urée et de polymère dans un même solvant permettent la cristallisation de la combinaison.

c) la nature du polymère : il peut être un polyoxyéthylène muni ou non de groupements fonctionnels en bouts de chaîne.

d) la position des séquences polyoxyéthylène dans les copolymères : cette position peut être externe ou centrale quand les copolymères séquencés sont du type A-B-A ou B-A-B.

2) La maille élémentaire est différente de celle des combinaisons classiques des paraffines insérées sous forme de zig-zag plan dans les canaux de l'urée :

Paramètres des combinaisons urée-paraffine :

$$c = 11,005\ \text{Å} \qquad a = 8,230\ \text{Å} \qquad \frac{c}{a} = 1,337$$

Paramètres des combinaisons urée-polyoxyéthylène :

$$c = 9,20\ \text{Å} \qquad a = 10,52\ \text{Å} \qquad \frac{c}{a} = 0,875$$

3) Toutes les combinaisons de l'urée que ce soit avec les polyoxyéthylènes, les hydrocarbures ou les polyesters sont capables de prendre naissance par simple broyage des constituants à l'état solide, bien que ces produits possèdent chacun des structures cristallines différentes.

IV - DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES COMBINAISONS D'ADDITION DE LA THIOUREE ET DES POLYOXYETHYLENES ET DE SES DERIVES

A - Diagramme de Debye-Scherrer des combinaisons de la thiourée et des polyoxyéthylènes

Nous avons indiqué précédemment que l'absorption des polyoxyéthylènes par la thiourée était à la fois plus importante et plus rapide que par l'urée. De ce fait, nous avons pu la

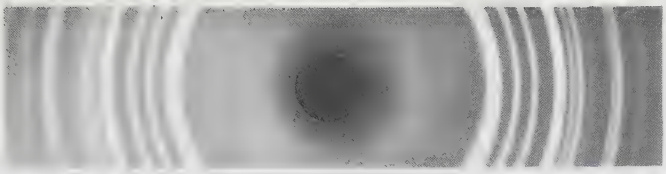
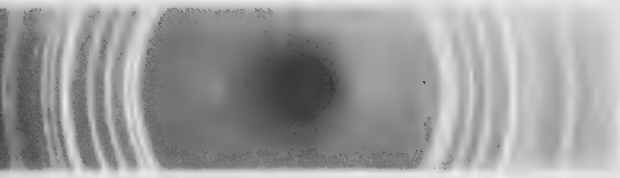


DIAGRAMME 26 :

THIOUREE ORTHORHOMBIQUE



AGRAMME 27 :

COMBINAISON THIOUREE-P.O.E.
6900 : 10 %

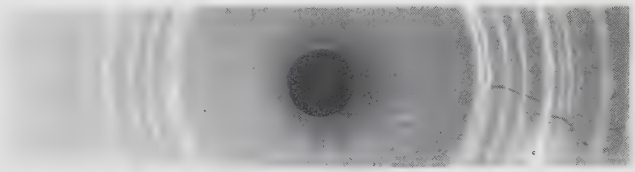


DIAGRAMME 28 :

COMBINAISON THIOUREE - P.O.E.
6900 : 20 %

AGRAMME 29 :

COMBINAISON THIOUREE-P.O.E.
6900 : 30 %

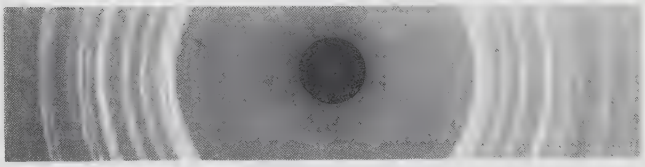
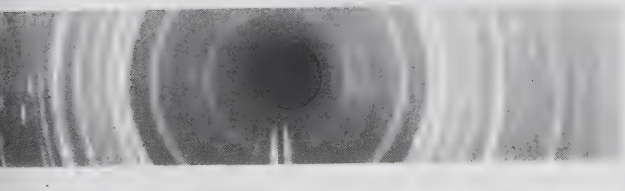


DIAGRAMME 30 :

COMBINAISON THIOUREE-P.O.E.
6900 : 40 %



AGRAMME 31 :

COMBINAISON THIOUREE-P.O.E.
6900 : 80 %

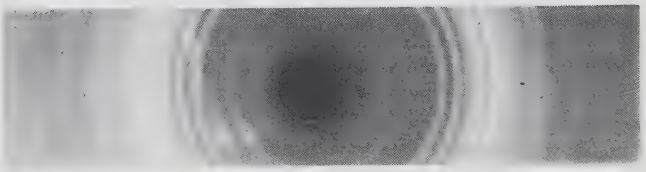


DIAGRAMME 32 :

COMBINAISON THIOUREE-P.O.E.
6900 : 180 %

DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES COMBINAISONS DE LA THIOUREE ET
ET DES POLYOXYETHYLENES

(Temps de pose : 17 heures)

suivre par diffraction des Rayons X. Nous avons analysé successivement des composés contenant pour 100 g de thiourée respectivement 10, 20, 30, 40, 80 et 180 g de polyoxyéthylène de masse moléculaire moyenne viscosimétrique $\overline{M}_v$ - 6 900. Les diagrammes 26 à 32 relatifs à ces divers échantillons montrent la persistance des raies de la thiourée orthorhombique. Au-dessus d'un taux d'absorption d'environ 80 % apparaissent des raies nouvelles, raisonnablement attribuables au composé d'addition. A la saturation (soit 180 %), l'interprétation du diagramme de Debye-Scherrer correspondant devient extrêmement délicate car aux raies spécifiques de la combinaison se superposent encore certaines raies attribuables à la thiourée. Afin de pouvoir élucider cette structure, il serait nécessaire d'isoler des monocristaux ce qui ne nous a pas été possible jusqu'à présent.

Sur le Tableau 49, nous avons porté les valeurs expérimentales des distances réticulaires pour l'ensemble des combinaisons précédentes. En hachuré sur ce Tableau sont indiquées les valeurs de $d^* = \frac{1}{d}$ spécifiques du composé d'addition.

B - Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons de la thiourée et des esters benzoïques des polyoxyéthylènes

Contrairement à notre attente, les combinaisons d'addition de la thiourée et des esters benzoïques des polyoxyéthylènes, n'ont pas le même cliché de Debye-Scherrer que celui des composés de la thiourée et des polyoxyéthylènes non modifés.

En effet, si les diagrammes 33 et 34 relatifs aux combinaisons entre la thiourée et deux esters benzoïques de masses moléculaires moyennes respectives 3 850 et 6 900, sont identi -

Thiourée origine d*	Combinaison thiourée - polyoxyéthylène pour une absorption de : 10 %	20 %	30 %	40 %	80 %	180 %	POE origine d*
						0,090	
			0,104	0,104	0,104	0,104	
0,117							
				0,128	0,128	0,130	
							0,154
						0,156	
					0,167	0,170	0,171
						0,178	
						0,185	
					0,204	0,206	
0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,223	0,223	0,221
0,228	0,229	0,228	0,228	0,229	0,229	0,231	
0,239	0,240	0,239	0,240	0,239	0,240	0,240	
							0,244
0,252	0,253	0,252	0,252	0,252	0,254		0,254
0,266	0,266	0,266	0,266	0,266	0,266	0,262	0,266
0,279	0,278	0,279	0,279	0,279	0,277	0,277	
0,291	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291	

Tableau 49 - Comparaison des distances réticulaires des combinaisons thiourée-polyoxyéthylène

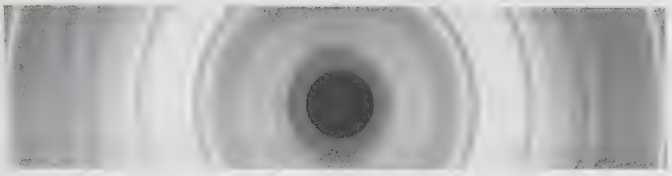


DIAGRAMME 33 :

COMBINAISON THIOUREE-ESTER BENZOIQUE DE P.O.E. 3850

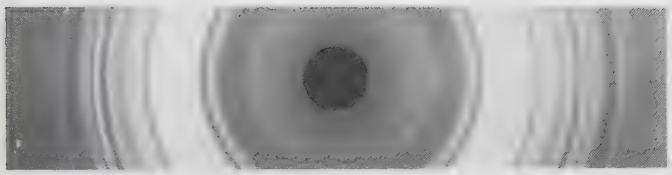


DIAGRAMME 34 :

COMBINAISON THIOUREE-ESTER BENZOIQUE DE P.O.E. 6 900

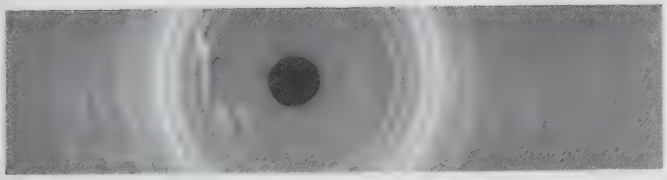


DIAGRAMME 35 :

COMBINAISON THIOUREE - P.O.E.6900

DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES COMBINAISONS DE LA THIOUREE ET DES ESTERS BENZOIQUES DE POLYOXYETHYLENE.

(Temps de pose : 15 heures)

ques entre eux, ils diffèrent totalement du diagramme 35 obtenu à partir de la combinaison thiourée - polyoxyéthylène 6 900.

Sur le Tableau 50, nous avons comparé les distances réticulaires déduites des trois clichés précédents.

Thiourée origine d*	Combinaisons saturées de la thiourée (180 %) avec :		
	Ester benzoïque de POE 3850 d*	Ester benzoïque de POE 6900 d*	POE 6900 d*
	0,075	0,076	
	0,098	0,099	0,090
0,117			0,104
	0,125	0,128	
	0,135	0,136	0,130
	0,152	0,150	
	0,162	0,165	0,156
			0,170
	0,184	0,180	0,178
	0,190	0,190	0,185
	0,211	0,211	0,206
0,220	0,222	0,223	0,223
0,228	0,232	0,233	0,231
0,239	0,238	0,241	0,240
0,252	0,253	0,253	
0,266	0,264	0,264	0,264
0,279	0,274	0,275	0,277
0,291	0,291	0,292	0,291
0,300	0,303	0,303	0,301

Tableau 50 - Comparaison des distances réticulaires des combinaisons de la thiourée avec respectivement les polyoxyéthylènes et ses esters benzoïques

La lecture de ces chiffres montre l'incompatibilité entre les deux systèmes cristallins. Dans chaque cas, on retrouve les raies de diffraction de la thiourée orthorhombique; par contre la position des raies nouvelles, apparaissent aux petits angles, est différente suivant la macromolécule intégrée à la thiourée. Ces observations ne constituent pas un cas particulier car elles peuvent se généraliser aux combinaisons de la thiourée et des divers copolymères séquencés. Ainsi les diagrammes de diffraction des combinaisons obtenues à partir des copolymères séquencés suivants :

- POE - POP - POE
- PLGB - POE - PLGB

sont distincts entre eux et diffèrent également de tous les diagrammes étudiés précédemment.

C - Discussion des résultats

a) Les diagrammes de Debye-Scherrer des diverses combinaisons de la thiourée contiennent des raies de diffraction nouvelles. Néanmoins, on retrouve en plus dans chaque cas la structure de la thiourée orthorhombique.

b) La position de ces raies nouvelles dépend de la macromolécule combinée à la thiourée.

c) Comme ces diagrammes correspondent à la superposition de deux structures distinctes, ils rendent très difficile la recherche de la maille élémentaire spécifique au composé d'addition. Les renseignements à notre disposition seraient plus complets s'il était possible d'isoler des monocristaux de ces combinaisons.

* * *
* * * *

CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude concerne les combinaisons d'addition entre l'urée(ou la thiourée) et les polyoxyéthylènes, leurs dérivés et des composés voisins par leur structure chimique.

Le travail n'est pas exhaustif mais nous a conduit à un certain nombre de résultats originaux qui se résument ainsi :

1) Nous proposons trois méthodes nouvelles de préparation de ces combinaisons :

   a) Réaction en milieu homogène des deux constituants mis en solution.

   b) Réaction à l'aide d'un Soxhlet.

   c) Réaction par broyage des constituants à l'état solide.

Cette dernière méthode est particulièrement intéressante, car elle se généralise à l'enemble des composés d'addition de l'urée et de la thiourée.

2) La vitesse de formation des combinaisons avec l'urée des polyoxyéthylènes en solution benzénique, croît avec la température et dépend de manière notable de la masse moléculaire du polymère ainsi que de la nature et de la pureté de l'absorbant. Elle dépend en outre du solvant au sein duquel s'effectue la réaction.

3) Parmi les méthodes que nous avons mis au point pour extraire le polymère, celle qui consiste à dialyser l'urée ou la thiourée à partir des solutions aqueuses de leurs combinaisons avec le polyoxyéthylène joint à sa simplicité l'avantage de donner des résultats quantitatifs.

4) Les combinaisons de l'urée et des polyoxyéthylènes fondent chacune à une température déterminée, toujours supérieure à celles des constituants, qui croît avec la masse moléculaire du polymère combiné. Ces faits témoignent de la relative stabilité de ce type de composés. Cependant leurs spectres d'absorption infra-rouge ne diffèrent pas de celui obtenu à partir du mélange artificiel de leurs constituants dans les proportions de la combinaison.

5) Si les polyoxyéthylènes de faibles masses moléculaires se combinent à l'urée le plus rapidement, à l'équilibre ce sont les échantillons de hauts poids moléculaires qui se substituent aux molécules les plus courtes. Cette réaction d'échange ouvre la voie à une nouvelle méthode de fractionnement des polyoxyéthylènes.

Si l'effet sur la vitesse avait été signalé avant que ne commence ce travail, nous l'avons confirmé sur un point essentiel, en extrayant le polymère combiné et en montrant que sa masse moléculaire, toujours supérieure à celle de l'échantillon initial, était bien le complément de la masse moléculaire moyenne du polymère resté en solution. On se trouve donc bien devant un effet sélectif et l'hypothèse d'une dégradation en solution du polymère au cours du phénomène doit être écartée.

En fait, les observations précédentes sont valables pour des masses moléculaires moyennes inférieures à 100 000. Au delà, le polyoxyéthylène se dégrade spontanément dès qu'il est en solution benzénique, ce qui perturbe l'effet de fractionnement.

L'absorption des polyoxyéthylènes conduit à un effet de fractionnement notablement différent selon que le polymère se combine à l'urée ou à la thiourée.

Dans le cas des combinaisons de l'urée alors que la masse moléculaire moyenne du polyoxyéthylène resté en solution décroît régulièrement, celle du polymère combiné présente un maximum lorsque 50 % du polymère présent est absorbé.

Dans le cas de la thiourée, la masse moléculaire du polyoxyéthylène intégré au solide présente la particularité de passer par deux maximums. Ce fait, mis en évidence par mesures viscosimétriques, est confirmé à l'aide de la chromatographie en phase liquide sur gel perméable.

6) L'absorption par l'urée et la thiourée d'un certain nombre de composés macromoléculaires différant des polyoxyéthylènes par des accidents plus ou moins nombreux dans le corps de la chaîne ou par l'encombrement de leurs extrémités, conduit à des résultats inattendus.

Les esters benzoïques de polyoxyéthylènes sont combinés à l'urée et à la thiourée à des taux d'absorption supérieurs à celui du polymère non modifié. La vitesse initiale d'absorption par l'urée des dibenzoates de polyoxyéthylènes croît lorsque la masse moléculaire moyenne de l'échantillon augmente alors que le taux limite atteint diminue corrélativement.

Les copolymères séquencés de l'oxyde d'éthylène et respectivement de l'oxyde de propylène, du styrolène, et du glutamate de benzyle sont intégrés à l'urée et à la thiourée quelle que soit la position des séquences polyoxyéthylène.

Comme dans le cas des esters benzoïques, les taux d'absorption limite sont très largement supérieurs à ceux ob-

tenus avec le polyoxyéthylène et dépendent de la composition en masse des copolymères séquencés.

Par contre, deux des homopolymères correspondants , c'est-à-dire le polyoxypropylène et le polystyrène ne se combinent ni à l'urée, ni à la thiourée. Seul le poly-L-glutamate de benzyle s'intègre à la thiourée.

Ces résultats suggèrent une méthode de séparation et de purification de substances macromoléculaires. C'est ainsi que des macromolécules de formules et de propriétés aussi voisines que le polyoxyéthylène et le polyoxypropylène ont pu être séparées, ce dernier ne se combinant pas à l'urée.

Nous avons, en outre, appliqué ce procédé à la purification des copolymères séquencés cités précédemment.

Ces résultats, quantitatifs dans leur ensemble, sont confirmés soit par analyse élémentaire, soit par spectrographie d'absorption infra-rouge des produits restés en solution.

7-a) Les diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons de l'urée avec les polyoxyéthylènes, leurs dérivés et leurs copolymères séquencés mettent en évidence une maille élémentaire nouvelle et caractéristique quels que soient :

- la masse moléculaire du polymère à combiner
- la nature du polymère muni ou non de groupements fonctionnels en bout de chaîne
- le mode de formation de la combinaison
- la position des séquences polyoxyéthylène dans les copolymères.

Ces diagrammes de diffraction ne correspondent pas à l'urée hexagonale des composés d'insertion classiques.

Les combinaisons de l'urée avec les polyoxyéthylènes et leurs dérivés possèdent une structure nouvelle, également hexagonale, caractérisée par les paramètres cristallographiques suivants :

$c = 9,20$ Å $\qquad a = 10,52$ Å $\qquad \frac{c}{a} = 0,875$

-b) Comme nous l'avons vu les combinaisons de L'urée avec les polyoxyéthylènes ou leurs dérivés prennent naissance par simple broyage des deux constituants.

Ce procédé se révèle particulièrement intéressant car il se généralise aux combinaisons d'insertion classiques de l'urée dont la structure est cependant totalement différente.

-c) L'examen des clichés de Debye-Scherrer des combinaisons de la thiourée et des polyoxyéthylènes met en évidence, outre les raies correspondant à la structure orthorhombique de la thiourée, l'existence de raies nouvelles spécifiques du composés d'addition.

La position de ces raies caractéristiques varie cependant avec la nature de la macromolécule intégrée à la thiourée et l'interprétation de ces diagrammes est extrêmement délicate. Jusqu'à présent on peut dire que la structure des combinaisons des polyoxyéthylènes et de la thiourée ne correspond pas au réseau hexagonal de cette dernière dans ses composés d'insertion classiques.

* * *
* * * *

1) B. ANGLA, C.R.Acad. Sci., 224, 462 (1947)

2) B. ANGLA, Ann. Chim., 4, 639 (1949)

3) F.E. BAILEY Jr., H.B. FRANCE, J. Polymer Sci., 49, 397 (1961)

4) G.B. BARLOW, A.C. CLAMP, J. Chem. Soc., 393 (1961)

5) G.B. BARLOW, P.J.J. CORISH, J. Chem. Soc., 1706 (1959)

6) M.F. BENGEN, German Patent, 869.070 (1940)

7) M.F. BENGEN, Angew. Chem., 63, 207 (1951)

8) M.F. BENGEN, W. SCHLENK Jr., Experientia, 5, 200 (1949)

9) H. BENOIT, Z. GRUBISIC, P. REMPP, D. DECKER, J.G. ZILLIOX. J. Chim. Phys., 11-12, 1507 (1966)

10) A. BLUMSTEIN, Thèse, Strasbourg (1960)

11) A. BLUMSTEIN, J. HERZ, V. SINN, Ch.SADRON, C.R.Acad. Sci., 246, 1856 (1958)

12) British Patent 748.877 (1956)

13) J.F. BROWN, N.R. YOUNG, D.M. WHITE, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5671 (1960)

14) C.W. BUNN, Chemical Cristallography, Oxford Univ. Press, London (1945)

15) P.H. CALDERBANK, N.S. NIKOLOV, J. Phys. Chem., 60, 1 (1956)

16) B. CASU, Nature, 191, 802 (1961)

17) J.W. CLARK, U.S. Patent 2.938.022 (1960)

18) H. CLASEN, Z. Elektrochem., 60, 982 (1956)

19) F. CRAMER, "Einschlussverbindungen" Springer Verlag Berlin (1954)

20) F. CRAMER, Chem. Ber., 84, 851 (1951)

21) F. CRAMER, Chem. Ber., 86, 1576 (1953)

22) F. CRAMER, Angew. Chem., 68, 115 (1956)

23) F. CRAMER, W. DIETSCHE, Chem. Ber., 92, 378 (1959)

24) F. CRAMER, W. DIETSCHE, Chem. Ber., 92, 1739 (1959)

25) W.H.T. DAVISON, P.J. CORISH, J. Chem. soc., 2428 (1955)

26) M. FARINA, G. ALLAGRA, G. NATTA, J. Amer. Chem. Soc., 86, 516 (1964)

27) L.C. FETTERLY, Phil. Doct. Thesis , Washington Seattle (1950)

28) L.C. FETTERLY, "Non stoichiometric compounds" Academic Press , New-York, 8, 491 (1964)

29) G. FINAZ, Thèse, Strasbourg (1961)

30) G. FINAZ, P.REMPP, J. PARROD, Bull. Soc. chim., 262 (1962)

31) P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1953)

32) D.F.R. GILSON, McDOWELL C.A., Nature, 183, 1183 (1959)

33) M. GOMBERG, Chem. Ber., 33, 3147 (1906)

34) S.M. HAGAN, "Clathrate inclusion compounds" Reinhold Publish. Corp., (1962)

35) G. HILD, Thèse, Strasbourg (1962)

36) G. ILLUMINATTI, G. GiASSINI, M. SCROSSO Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. mat. et Nat. 24, 435 (1958)

37) W. KERN, H. SCHMIDT, H.E. von STEINWEHR, Makromol. Chem., 16, 74 (1955)

38) A. KOHLER, G. RICAUD, J. PARROD, Bull. Soc. chim. 894 (1961)

39) H.B. KNIGHT, L.P. WITNAUER, J.E. COLEMAN, W.R. NOBLE, D. SWERN, Anal.Chem., 24, 1331 (1952)

40) W. von LAUTSCH, W. BANDEL, W. BROSER, Z. Naturforsch., 11b, 282 (1956)

41) D. LAWTON, H.M. POWELL, J. Chem. Soc., 2339 (1958)

42) H.U. LENNE, Act. Cristallog., 7, 1 (1954)

43) H. U. LENNE, Z. Kristal., 118, 439 (1963)

44) D.L. MacKAY, U.S. Patent 813.851 (1957)

45) R. MAYER, Thèse, Strasbourg (1964)

46) R. MAYER, Bull. Soc. chim., 9, 2998 (1966)

47) H.G. McADIE, G.B. FORST, Can. J. Chem., 33, 1275 (1955)

48) H.G. McADIE, G.B. FORST, Can. J. Chem., 36, 635 (1958)

49) H.G. McADIE, Can. J. Chem., 12, 2195 (1962)

50) H.G. McADIE, Can. J. Chem., 41, 2144 (1963)

51) R.J. MEAKINS, Trans. Farad. Soc., 51, 953 (1955)

52) R. MIQUEL, J.J. PERIE, A.KLAEBE,
Bull. Soc. chim., 2275 (1964)

53) L. MONNERIE, J. NEEL, C.R.Acad. Sci., 256, 1538 (1963)

54) G. MONTEL, Bull. Soc. chim., 7-8, 1013 (1955)

55) J.C. MOORE, J. Polymer Sci., A-2, 835 (1964)

56) J.C. MOORE, V.G. HENDRICKSON, J. Polymer Sci., 8-8, 233 (1965)

57) N. NICOLAIDES, F. LAVES, J. Amer. Oil Chemist's Soc., 40, 400 (1963)

58) M. NISHIKAWA, Chem. Pharm. Bull., 11, 977 (1963)

59) J. PARROD, A. KOHLER, C.R.Acad. Sci., 246, 1046 (1958)

60) J. PARROD, A. KOHLER, J. Polymer Sci., 43, 457 (1960)

61) W.S. RAPSON, D.H. SAUNDER, E.T. STEWART,
J. Chem. Soc., 1110 (1946)

62) O. REDLICH, C.M. GABLE, L.R. BEASON, R.W. MILLAR,
J. Amer. Chem. Soc., 72, 4153 (1950)

63) L. REIBEL, Thèse, Strasbourg (1965)

64) P.REMPP, Thèse, Strasbourg (1957)

65) J.R. RICHARDS, Phil. Doct. Thesis, Univ. Pens. (1963)

66) E. SAUTER, Z. Phys. Chem., B-21, 11 (1933)

67) H. SCHLENK "Progress in the Chemistry of Fate and others Lipds" Academic Press New-York II, 5, 243 (1954)

68) W. SCHLENK Jr., Ann. Chem., 565, 204 (1949)

69) W. SCHLENK Jr., Ann. Chem., 573, 142 (1951)

70) W. SCHLENK Jr., Fortschr. Chem. Forsch., 2, 92 (1951)

71) W. SCHLENK Jr., Experientia, 8, 337 (1952)

72) W. SCHLENK Jr., J. Polymer Sci., 38, 441 (1959)

73) W. SCHLENK Jr., Angew. Chem., 72, 845 (1960)

74) R. W. SCHLESSER, D. FLITTER, J. Amer. Chem. Soc.,
74, 1720 (1952)

75) H..SCHIEF, J.Prakt. Chem., 4, 337 (1955)

76) M.K. SEIKEL, E.H. HUNSTRESS, J. Amer. Chem. soc.,
593 (1941)

77) A. SERVAIS, J.J. FRIPIAT, A. LEONARD,
Bull. Soc. chim., 617 (1962)

78) N. SKLAR, M.E. SENKO, B. POST,
Act. Crystallog. 14, 716 (1961)

79) A. E. SMITH, J. Chem. Phys., 18, 150 (1950)

80) A. E. SMITH, J. Chem. Soc., 2416 (1951)

81) A. E. SMITH, Act. Crystallog., 5, 224 (1952)

82) J.E. STEWARD, J. Chem. Phys., 26, 248 (1955)

83) W. STUART, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 75, 906 (1956)

84) M. SZWARC, Makromol. Chem., 35, 132 (1960)

85) H. TADOKORO, Y. CHATANI, T. YOSHIMARA, S. TAHARA,
S. MURAHASHI, Makromol. Chem., 73, 109 (1964)

86) H. TADOKORO, T. YOSHIMARA, Y. CHATANI, S. MURAHASHI,
J. Polymer Sci., B-2, 263 (1964)

87) H. TADOKORO, J. Polymer Sci., B-3, 1 (1967)

88) H. TADOKORO, Y. CHATANI, T. YOSHIMARA, S. MURASHASHI,
Symposium on Polymers Science (Japan) (1961,
Abstr. Pa. 11 B-5

89) U.S. Patents, 2.724.699 (1955)
2.724.700 (1955)
2.727.025 (1955)

90) H. ZILBERSTEIN, Bull. Soc. chim., 18,D 3 (1951)

91) W.J. ZIMMERSCHIED, R.A. DINERSTEIN, A.W. WEITKAMP,
R.F. MARCHSCHNER, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2947 (1949)

92) W.J. ZIMMERSCHIED, R.A. DINERSTEIN, A.W. WEITKAMP,
R.F. MARCHSCHNER, Ind. Eng. Chem., 42, 1300 (1950)

Certaines parties du présent travail ont déjà fait l'objet des publications suivantes :

- A. KOHLER, G. HILD, J. PARROD, C.R.Acad, Sci., 255, 2765 (1962)
- G. HILD, Bull. Soc. chim., 8-9, 101 (1963) Communication au Congrès annuel de la Société Chimique de France - PAU 1963
- J. PARROD, A. KOHLER, G. HILD, Makromol. Chem., 75, 52 (1964)
- G. HILD, A. KOHLER, J. PARROD, C.R.Acad. Sci., 7, 2064 (1964)
- G. HILD, A. KOHLER, J. PARROD, Bull. Soc. chim., 7, 2284 (1966)
- G. HILD, A. KOHLER, J. PARROD, C.R.Acad. Sci., 264, 564 (1967)

- - - - - - - - - - - - - - -

DEUXIEME THESE :

"LES APPLICATIONS DU PRINCIPE DE
G.S. HAMMOND"